

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
—
FACULTADE DE CIENCIAS
Departamento de Química Fundamental
Área de Química Inorgánica

**REACCIONES DE ADICIÓN A
1,1-BIS(DIFENILFOSFINO)ETENO ACTIVADA
POR COORDINACIÓN EN COMPUESTOS
CICLOMETALADOS DE Pd(II).
COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON
DIFOSFINAS FUNCIONALIZADAS**

Roberto Mosteiro Taboada

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**REACCIONES DE ADICIÓN A
1,1-BIS(DIFENILFOSFINO)ETENO ACTIVADA POR
COORDINACIÓN EN COMPUESTOS
CICLOMETALADOS DE Pd(II).
COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON
DIFOSFINAS FUNCIONALIZADAS**

ROBERTO MOSTEIRO TABOADA

A CORUÑA, JULIO 2004

Memoria presentada en la Facultad de
Ciencias de la Universidade da Coruña
por D. **Roberto Mosteiro Taboada** para
optar al *Grado de Doctor en Química*

A Coruña, 2004



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34 - 981 - 16 70 00
Fax 34 - 981 - 16 70 65

D. **JOSE MARÍA QUINTELA LÓPEZ**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada **“Reacciones de adición a 1,1-bis(difenilfosfino)eteno activada por coordinación en compuestos ciclometalados de Pd(II). Complejos de metales de transición con difosfinas funcionalizadas”**, ha sido realizada por el Graduado en Química D. **ROBERTO MOSTEIRO TABOADA** bajo la dirección de los profesores Dres. D. **JESÚS JOSE FERNÁNDEZ SÁNCHEZ** y D. **ANTONIO J. SUÁREZ BUERES** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y constituye su Tesis Doctoral.

Para que así conste, expido y firmo la presente certificación en A Coruña, a 3 de mayo de 2004.



Fdo. **JOSE MARÍA QUINTELA LÓPEZ**



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
15071 A Coruña (España)
Teléfono 34 - 981 - 16 70 00
Fax 34 - 981 - 16 70 65

D. **JESÚS JOSÉ FERNÁNDEZ SÁNCHEZ**, Profesor Titular de Universidad, y
D. **ANTONIO J. SUÁREZ BUERES**, Catedrático de Universidad del Área de
Química Inorgánica de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada **"Reacciones de adición a 1,1-bis(difenilfosfino)eteno activada por coordinación en compuestos ciclometalados de Pd(II). Complejos de metales de transición con difosfinas funcionalizadas"**, ha sido realizada bajo su dirección por el Graduado en Química D. **ROBERTO MOSTEIRO TABOADA** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctor en Química.

Para que así conste, expiden y firman la presente certificación en A Coruña, a
3 de mayo de 2004.

Fdo. JESÚS J. FERNÁNDEZ SÁNCHEZ



Fdo. ANTONIO J. SUÁREZ BUERES

A Raquel
A mis padres

Agradecimientos

Esta página que estáis leyendo se encuentra al principio, pero fue la última en ser escrita y, aunque se ha convertido casi en una costumbre, para mí esta hoja de agradecimientos significa la oportunidad de intentar devolveros a todos, en pequeña medida, la ayuda que me habéis prestado para completar este trabajo que, además de una memoria científica, para mí supone el recuerdo de muchas vivencias durante estos años. Llegar hasta aquí ha supuesto un camino de trabajo salpicado de diversas dificultades, incluso a veces de frustración, pero también de satisfacciones y de aprendizaje. Y como creo que lo segundo supera a lo primero con creces, no puedo más que daros las gracias sinceramente a quienes me habéis ayudado a llegar hasta aquí, bien por la ayuda con la parte científica, bien por vuestro apoyo personal, o por ambas cosas.

En primer lugar, a los doctores Jesús J. Fernández Sánchez, y Antonio Suárez Bueres, por enseñarme y orientarme en este mundo de la química organometálica, desde que accedieron a dirigir esta tesis doctoral hasta sus últimas correcciones, y por permitirme formar parte de su grupo de investigación.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología, por la beca de Formación de Personal Investigador que me permitió realizar esta tesis. A los Servicios Xerais de Apoio á Investigación, por su colaboración en la caracterización de los compuestos.

Al Dr. José M. Vila, por su colaboración bibliográfica, y al Dr. Jaime Rodríguez, por su ayuda en la interpretación de algunos espectros de RMN.

A Jotas, por su amistad y su generosidad. Después de trabajar codo con codo estos años, lo considero gran químico y mejor persona. Gracias por tu ánimo en todo momento y por tu permanente buen humor. A Antonio, por compartir conmigo a lo largo de esta etapa esa forma clara de entender y explicar la química que recordamos los que fuimos alumnos tuyos. A los demás profesores de grupo "ciclometalación": Alberto, por enseñarme a resolver estructuras cristalinas y por sus conversaciones y Marga, especialista del grupo en ^{13}C y en alegrar el día a cualquiera que se tope con ella. Gracias a ellos, además de sentirme en el grupo de investigación me he sentido en un "equipo", en el amplio sentido de la palabra.

Thank you to Prof. Paul Pringle, from the University of Bristol, for let me join his group, sharing with me his deep chemical knowledge and for being so friendly and generous. Thanks, Paul.

A los demás profesores del Área de Química Inorgánica, que me ayudaron con toda disponibilidad siempre que requerí su ayuda, doctores Fernando Avecilla, Suqui Castro, Andrés de Blas, Carlos Platas, Mayte Rodríguez y Tona Señarís.

Y muy especialmente a todos mis compañeros del laboratorio, con los que he vivido tantos momentos inolvidables estos años y estoy convencido de que nos quedan muchos.

A Sam, mi compañero en tantas reacciones, cervezas, destilaciones, risas...además de más o menos conocimientos nos llevamos una gran amistad de la segunda planta de la facultad de Ciencias; David, un valiente en la emigración; Raquel A., la química más literaria del lab, una especie de "Leonardo" moderno; Raquel R., por su alegría y por su fomento del

compañerismo entre los doctorandos; Ada, por su amistad y por compartir con todos esa vitalidad que la caracteriza; Manolo, compañeiro desde o primeiro día e sempre disposto a axudar; Dini, la jefa del bajo staff, por su buen humor y por enseñarnos tantas cosas; Bea Rivas, todos perdimos con tu "emigración"; mi colega Merino (Al⁰), por tantas tareas emprendidas juntos, la carrera, la tesina y las que no se pueden contar; Tere, por el senderismo; Esther, mi mejor compañera de mesa; Susana Y., "coleccionadora de cursos", no dejes de sonreír; Marta, que siempre está "in-festa" por tantos momentos compartidos; Viader, una de las mejores personas que he conocido; Diego, por sus conversaciones; Juan Yanes, por ser único; Mar, por su humor; Raquel F., suerte en el lab; Marina, por aportarnos esa dosis de tranquilidad que siempre hace falta. No quisiera olvidarme de todos los demás compañeros que han pasado por el laboratorio de inorgánica a lo largo de estos años, Mari Paz, Carlos R., Ana, Leti, Víctor, Guillermo, Santi, Pili...gracias a todos.

A Lea, Lorena, Débora, Manuel y Milena, por hacernos un poco más "viajados" a todos.

Thanks to several people in Bristol who helped me in many ways, all my labmates in Paul's Lab, Dr. Matt Clarke, Damaris, Paul Marsch, Rich, Lee, Andy, Matt Wilkinson, Soni, Asli, Jöelle, Annie, Karl and Cass, and out of the lab, Vicente, Veronica, David Loane and Zsusie.

To my flatmate Angharad Baber, for the data collection of some X-ray structures. A Javier Martínez, por su colaboración en Bristol y por la medida de varios cristales.

A unos buenos amigos españoles que fui a conocer a Inglaterra, Gregorio, Bea y David, gracias por todo, los tres sabéis lo mucho que significáis para mí.

A mis amigos de la carrera, los del M.A.S. club y los demás, con los que compartí la primera parte del camino y con muchos de ellos otros caminos que duran hasta hoy.

A Cris y Ángel, por su amistad y por esos reencuentros que disfrutamos tanto.

A Asimov, por despertarme la vocación.

A mi familia, especialmente abuela y primos, espero empezar a recuperar el tiempo perdido esta temporada.

A José Luis y Maruchi, Pablo y Vane y mis nuevos amigos del sur, por su acogida.

A los de siempre, Ángel, Carmela, Cristóbal, Juan, Luis, Rafa, Yoli. Es un gran apoyo saber que estáis ahí en todo momento.

A mis padres, por su paciencia infinita y su apoyo incondicional, de cuyas canas soy el mayor culpable.

A Raquel, por su cariño y su apoyo durante estos años y, sobre todo, por todos los fines de semana que tuvimos que pasar delante del ordenador últimamente. Ya sabes, "amo tanto la vida...".

A todos los que haya podido olvidar.

Espero que después de leer esto sintáis que esta tesis también es un poco vuestra, como me lo parece a mí, así que os animo a leer este trabajo, en el que se encontró respuesta a algunas preguntas a la vez que surgieron muchas preguntas nuevas.

La presente Tesis Doctoral ha sido subvencionada parcialmente con cargo a proyectos de investigación concedidos por la Universidade da Coruña, la Xunta de Galicia (PGDIT00PX110309PN y PGDIT03PXIC2091PN) y el Ministerio de Ciencia y Tecnología (PB98-0638-C02-02 y BQU2002-04533-C02-02).

ABREVIATURAS

ν	número de onda	Hz	hertz
δ	desplazamiento químico	<i>i</i> -Pr	isopropil
Λ_M	conductividad molar	IR	infrarrojo
(S)-tmba	(S)- <i>N,N</i> -dimetil-1-feniletilamina	<i>J</i>	constante de acoplamiento
{ ¹ H}	protón desacoplado	<i>m</i>	multiplete
1,1-dppe	1,1-bis(difenilfosfino)etano	<i>m/z</i>	masa/carga
Ac	acetil	Me	metil
acac	acetilacetato	MHz	megahertz
BPI	intensidad del pico base	min	minuto(s)
CI	ionización química	<i>o</i>	ocluida
<i>cis</i> -dppe	<i>cis</i> -1,2-bis(difenilfosfino)eteno	<i>p</i>	quintuplete
cod	1,5-ciclooctadieno	Ph	fenil
Cy	ciclohexil	ppm	partes por millón
<i>d</i>	doblete	<i>q</i>	cuatriplete
<i>dd</i>	doblete de dobletes	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
dppa	<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)amina	<i>s</i>	singlete
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano	<i>S</i>	siemens
dppm	bis(difenilfosfino)metano	<i>t</i>	triplete
dppma	<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)metilamina	<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butil
Et	etil	uma	unidades de masa atómica
FAB	bombardeo de átomos rápidos	vdmp	1,1-bis(difenilfosfinometil)eteno
<i>h</i>	hora(s)	vdpp	1,1-bis(difenilfosfino)eteno

INDICE

CAPÍTULO 1 Antecedentes y objetivos	1
ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 2 Compuestos ciclometalados de Pd(II).....	5
2.1. INTRODUCCIÓN	7
2.1.1. Compuestos Ciclometalados.....	7
2.1.1.1. Reacción de ciclometalación y definición de compuesto ciclometalado	7
2.1.1.2. Obtención de compuestos ciclometalados	8
A. La reacción de ciclometalación	8
B. Otras vías de síntesis.....	9
2.1.1.3. Características de los compuestos ciclometalados.....	10
A. Naturaleza del metal	11
B. Naturaleza del grupo donador.....	12
C. Naturaleza del carbono metalado	14
D. Tamaño del anillo ciclometalado	15
E. Denticidad del ligando	16
2.1.1.4. Reactividad de los compuestos ciclometalados.....	17
A. Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.....	17
B. Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador.....	18
C. Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos.....	18
2.1.1.5. Aplicaciones de los compuestos ciclometalados	20
A. Síntesis orgánica.....	20
B. Catálisis homogénea.....	21
C. Actividad antitumoral.....	22
D. Metalmesógenos.....	22
E. Compuestos ciclometalados quirales.....	23
2.1.2. Compuestos ciclopaladados con nitrógeno como átomo donador	24
2.1.2.1. Aspectos generales	24
2.1.2.2. Mecanismo	25
2.1.3. Activación de fosfinas por coordinación	26
2.1.3.1. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno libre.....	26
2.1.3.2. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno coordinada.....	27
2.2. EXPERIMENTAL	33
2.2.1. Reactivos, disolventes y aparatos	33
2.2.1.1. Aminas e hidracinas	33
2.2.1.2. Aldehídos.....	33
2.2.1.3. Cetonas	33
2.2.1.4. Ésteres.....	33
2.2.1.5. Alcoholes	34
2.2.1.6. Sales inorgánicas	34
2.2.1.7. Fosfinas	34
2.2.1.8. Disolventes	34
2.2.1.9. Fases estacionarias para cromatografía	35
2.2.1.10. Aparatos	35
2.2.2. Técnicas de caracterización	36
2.2.3. Síntesis de los compuestos.....	38
2.2.3.1. Compuestos derivados del ligando (1).....	38
2.2.3.2. Compuestos derivados del ligando (S)-PhCH(Me)NMe ₂	52
2.2.3.3. Reacciones de intercambio de fosfina	56
2.2.3.4. Compuestos derivados del ligando (44).....	58
2.2.3.5. Compuestos derivados del ligando (52).....	61
2.2.4. Esquemas de Reacción.....	66

2.3. Discusión de resultados	75
2.3.1. Consideraciones generales	75
2.3.1.1. Espectrometría de masas	75
2.3.1.2. Espectroscopía infrarroja	78
A. Estudio de las bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$	78
B. Estudio de las bandas $\nu(\text{COO})$ de los ligandos acetato	79
C. Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$	80
2.3.1.3. Espectroscopía de RMN de ^1H	81
2.3.1.4. Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$	86
2.3.1.5. Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$	90
2.3.1.6. Espectroscopía de RMN de ^{19}F	91
2.3.1.7. Medidas de conductividad	91
2.3.1.8. Difracción de Rayos X	92
2.3.2. Consideraciones particulares	93
2.3.2.1. Compuestos derivados del ligando 1	93
A. Compuesto ciclometalado dímero con ligandos acetato puente	95
B. Compuesto ciclometalado dímero con ligandos cloro puente	100
C. Compuestos ciclometalados con ligandos difosfina quelato (4, 5, 62-68)	101
D. Compuestos de adición con formación de enlace C-C (6-23)	115
E. Compuestos de adición con formación de enlace C-X (24-30)	133
F. Limitaciones de la reacción de adición	137
2.3.2.2. Compuestos derivados del ligando (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina	141
A. Compuesto ciclometalado dímero con ligandos acetato puente	141
B. Compuesto ciclometalado dímero con ligandos cloro puente	146
C. Compuesto ciclometalado con la difosfina (R,R)-DIOP	147
D. Compuestos ciclometalados con la vdpp actuando como quelato	148
E. Compuestos de adición (36-38)	149
2.3.2.3. Reacciones de intercambio de fosfinas	154
2.3.2.4. Compuestos derivados del ligando 44	158
A. Compuesto ciclometalado dímero con ligandos acetato puente	160
B. Compuesto ciclometalado con ligandos cloro puente	163
C. Compuesto ciclometalado con ligando vdpp quelato	164
D. Compuestos de adición (48-51)	166
2.3.2.5. Compuestos derivados del ligando 52	168
A. Compuesto ciclometalado dímero con ligandos acetato puente	169
B. Compuesto ciclometalado con ligandos cloro puente	171
C. Compuestos ciclometalados con ligandos difosfina quelato	172
D. Compuestos de adición (56 y 57)	175
 CAPÍTULO 3 Complejos metálicos con difosfinas derivadas de o-carborano	 177
3.1. INTRODUCCIÓN	179
3.2. EXPERIMENTAL	182
3.2.1. Reactivos, disolventes	182
3.2.1.1. Reactivos	182
3.2.1.2. Disolventes	182
3.2.2. Técnicas de caracterización	183
3.2.3. Síntesis de los compuestos	184
3.2.4. Esquema de Reacción	186
3.3. Discusión de resultados	187
3.3.1. Estudio de los compuestos derivados de 2A	187
A. Complejos con Paladio y Platino(II)	188
B. Complejo con Rodio(I)	193
3.3.2. Intentos de síntesis de bis[bis(2-isopropilfenil)fosfino]-o-carborano	193
 CAPÍTULO 4 Resultados y Conclusiones	 195
RESULTADOS y CONCLUSIONES	197
APÉNDICE Tablas	201

CAPÍTULO 1

Antecedentes y objetivos

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El objeto de estudio del grupo de investigación denominado "Ciclometalación" del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña es la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad de los compuestos ciclometalados.

De manera general, el citado grupo ha estudiado la ciclometalación de diversos ligandos diferentemente sustituidos, tanto de naturaleza bidentada [C,N] (en derivados de bases de Schiff sencillas [Organometallics, 2002, 21, 1304], ferroceniliminas [J. Organomet. Chem., 2001, 637-639, 577] y de imidazoles [Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 2055]), como de naturaleza tridentada ([C,N,N] [J. Organomet. Chem., 2001, 620, 8], [C,N,O] [New. J. Chem., 2002, 26, 398] y [C,N,S] [Organometallics, 2003, 22, 5581]) o tetradentada (en bases de Schiff dobles tipo [C,N,N,C] [Organometallics, 2002, 21, 3628] y [N,C,C,N] [New. J. Chem., 2002, 26, 895]). Los resultados obtenidos se refieren en su mayor parte a compuestos ciclometalados de Pd(II), si bien se han sintetizado también complejos de Pt(II) [J. Organomet. Chem., 1998, 566, 93] y Mn(I) [J. Organomet. Chem., 2002, 656, 270].

De esta forma, en función de los ligandos objeto de estudio y de las condiciones de reacción utilizadas, se ha conseguido caracterizar muy diversos complejos, de naturaleza tanto mono- o dinuclear como polinuclear o polimérica. Además, se ha estudiado también la reactividad de dichos complejos frente a ligandos neutros como, por ejemplo, fosfinas terciarias o aminas; y frente a ligandos aniónicos tales como acetilacetato y ciclopentadienilo; obteniéndose compuestos de comportamiento químico y características estructurales realmente inusuales [Inorg. Chem., 2001, 40, 4583; Organometallics, 2001, 20, 1350]. A lo largo de los últimos años, la investigación se ha orientado hacia distintos frentes, como por ejemplo, la síntesis de compuestos ciclometalados con ligandos heterobidentados (en concreto, fosfinoaminas y fosfinoarsinas) [J. Organomet. Chem., 2003, 665, 87], o la obtención de complejos funcionalizados con grupos potencialmente reactivos [J. Organomet. Chem., 2003, 665, 87; S. Castro-Juiz, Tesis Doctoral, 2003, Univ. da Coruña].

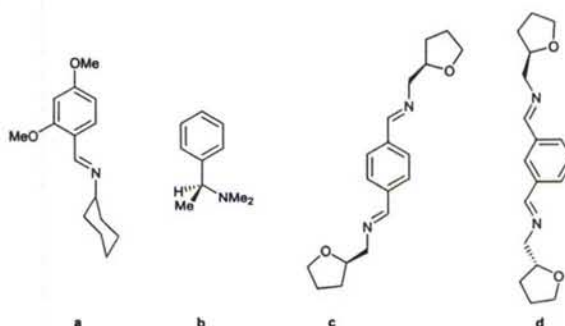
Desde que I.J. Colquhoun y W. McFarlane sintetizaron por primera vez la difosfina $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$ (1,1-bis(difenilfosfino)eteno, vdpp) [J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 1915], ha despertado un gran interés entre los químicos inorgánicos. Por un lado, debido a sus particularidades como ligando, ya que la existencia de un único átomo de carbono entre sus dos centros donadores hace de ella una difosfina de cadena corta que, cuando actúa como ligando bidentado quelato, da lugar a anillos de cuatro miembros, estables a pesar de su indudable tensión. Y cuando actúa como ligando puente mantiene a corta distancia a los átomos de metal coordinados. En ambos casos, los complejos formados presentan interesantes características, tanto electrónicas como de tipo estructural. Por otro lado, la presencia del doble enlace vinílico permite pensar en extender los estudios sobre la reactividad de dicho grupo, de tanto interés en multitud de procesos de síntesis, a la química inorgánica de esta fosfina.

En este último sentido, como se verá en la introducción de este trabajo, la fosfina libre presenta una reactividad muy limitada en lo que concierne al doble enlace del grupo vinílico. Sin embargo, es de esperar que esta reactividad se vea modificada en gran medida cuando la fosfina se encuentre coordinada a un centro metálico que, a través del enlace con los átomos

de fósforo, modifique la densidad electrónica de dicho grupo. Este incremento de la reactividad del grupo vinílico de la difosfina coordinada ha sido observado, sobre todo, en derivados con carbonilos de elementos del grupo 6, aunque también en algunos derivados de paladio, platino, oro o rutenio. Aunque un intento de activación de dicha especie por coordinación a compuestos ciclopaladados,^[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 882] no dio los resultados esperados, no está descartado que este tipo de compuestos puedan promover la activación de la vdpp, por lo que el presente trabajo pretende estudiar más a fondo la posibilidad de activar el doble enlace de esta fosfina a través de su coordinación a derivados ciclometalados de Pd(II), obteniéndose de esta forma nuevos compuestos con ligandos difosfina funcionalizados.

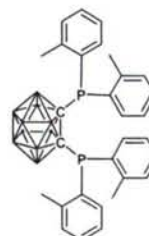
El trabajo llevado a cabo en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña se puede dividir en dos partes:

- Obtención de los compuestos ciclometalados de Pd(II) derivados de los ligandos indicados en la figura inferior. La elección de los mismos como precursores se debe a sus características particulares: una base de Schiff sencilla, una bencilamina con un centro quiral, y dos bases de Schiff dobles con distinta disposición relativa de los sustituyentes sobre el anillo central.



- Obtención de los complejos con la vdpp y otras fosfinas actuando como ligandos bidentado quelato derivados de los anteriores y estudio de las reacciones de adición al doble enlace $C=CH_2$ de la difosfina vdpp. En este sentido, los reactivos elegidos han sido, fundamentalmente, compuestos 1,3-dicarbonílicos, aminas y alcoholes.

Por otra parte, con el fin aportar a la presente Tesis Doctoral la mención de *Doctorado Europeo*, se han realizado dos estancias de tres meses de duración cada una de ellas en la *School of Chemistry* de la *Universidad de Bristol* (Reino Unido) bajo la supervisión del Prof. *Paul Pringle*, director de un grupo de investigación dedicado a la síntesis y estudio de la capacidad catalítica de complejos de metales de transición. El objetivo del trabajo era la síntesis de la difosfina indicada en la figura de la derecha, bis(di-*o*-tolilfosfina)-*o*-carborano, y el estudio de su capacidad coordinativa frente a distintos cationes metálicos.



CAPÍTULO 2

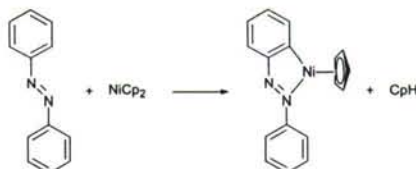
Compuestos ciclometalados de Pd(II)

2.1. INTRODUCCIÓN

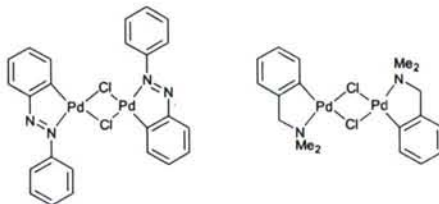
2.1.1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS

2.1.1.1. Reacción de ciclometalación y definición de compuesto ciclometalado

La primera reacción de ciclometalación que se conoce fue llevada a cabo en 1963 por Kleinman y Dubeck,¹ mediante reacción directa entre azobenceno y níqueloceno.

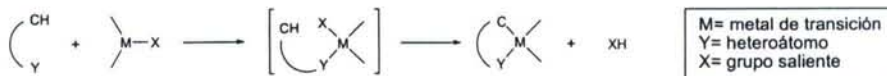


Posteriormente, Cope *et. al.* extendieron el uso de este tipo de reacción empleando otros átomos metálicos, como paladio(II),² y otros tipos de ligandos, como por ejemplo *N,N*-dialquilbencilaminas.³



Dado que, en los primeros ejemplos de este tipo de reacción, el carbono que se unía al metal se encontraba en la posición *orto* de un anillo aromático sustituido, se acuñó para ella el término "ortometalación",⁴ que se substituyó por el más general de "ciclometalación"⁵ cuando se observó que tal reacción podía tener lugar también sobre carbonos no aromáticos.

Actualmente se entiende por reacción de ciclometalación la reacción directa entre el ligando orgánico y un derivado adecuado del metal, habiéndose propuesto que la formación del enlace σ metal-carbono va precedida por la formación del compuesto de coordinación (que puede ser aislable o no) a través del heteroátomo, produciéndose entonces dicho enlace por activación directa del enlace carbono-hidrógeno y eliminación del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente adecuado:⁶



¹ J.P. Kleinman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1544.

² A.C. Cope, R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3272.

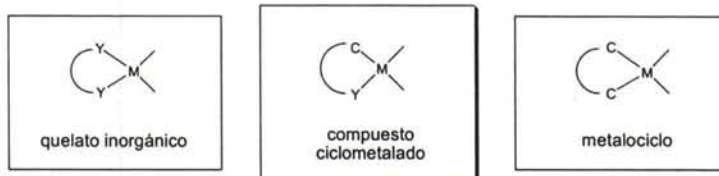
³ A.C. Cope, E.C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 909.

⁴ G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139.

⁵ S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215.

⁶ J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 327.

Por extensión, los compuestos obtenidos en las reacciones de ciclometalación recibieron el nombre de "compuestos ciclometalados", que hoy se aplica, independientemente de la vía por la que han sido obtenidas, a las especies químicas en las que un ligando orgánico se encuentra unido a un átomo de un metal a través de un enlace covalente dativo con un heteroátomo, que actúa como donador, y un enlace σ con un átomo de carbono, formando un anillo quelato.⁷



La presencia del enlace σ metal-carbono permite diferenciar este tipo de anillos de los quelatos inorgánicos en los que el ligando se une al metal a través de dos o más enlaces coordinados. La existencia del enlace covalente coordinado los diferencia de los compuestos metalocíclicos del tipo C-M-C en los que la unión de la parte orgánica al metal se realiza a través de dos enlaces σ metal-carbono.

Tal y como se va a exponer a continuación, este tipo de sustancias presenta interesantes propiedades tanto en lo que se refiere a su estructura como a su reactividad y aplicaciones, por lo que no es de extrañar que el trabajo en este campo se haya desarrollado enormemente en las últimas décadas; de modo que hoy en día se conoce una enorme variedad de compuestos de este tipo.

2.1.1.2. Obtención de compuestos ciclometalados

A. LA REACCIÓN DE CICLOMETALACIÓN

En la preparación de compuestos ciclometalados pueden emplearse cualquiera de los métodos habituales de formación del enlace M-C; pero el más común sigue siendo la reacción de ciclometalación. En este método de síntesis, se hace reaccionar directamente el ligando orgánico con un derivado del metal y la reacción transcurre con transferencia de un átomo de hidrógeno, tal como se describió en el apartado anterior.

La estructura del ligando y la geometría preferida por el anillo ciclometalado son determinantes en la activación del enlace carbono-hidrógeno en una posición concreta del ligando, lo que hace a esta reacción extraordinariamente selectiva. Estos aspectos de la reacción se desarrollarán más detalladamente en un apartado posterior, cuando se aborden las reacciones de ciclometalación del Pd(II).

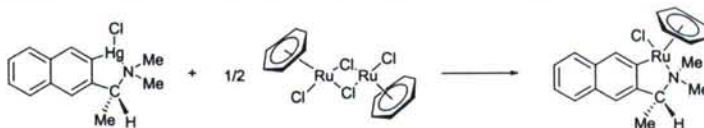
⁷ (a) A.D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403. (b) I. Omae, "Organometallic Intramolecular Coordination Compounds", Elsevier Publ., Amsterdam, **1986**.

B. OTRAS VÍAS DE SÍNTESIS

Tal como se acaba de decir, aunque la mayoría de los compuestos ciclometalados se suelen obtener mediante reacciones de ciclometalación, también pueden sintetizarse por otras vías usuales en la preparación de compuestos organometálicos, como pueden ser:

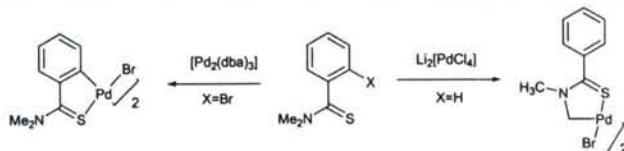
• Reacciones de intercambio de metal.

La obtención de compuestos ciclometalados por esta vía se lleva a cabo mediante un intercambio de metales entre un compuesto que contiene al metal cuyo derivado ciclometalado queremos obtener y un compuesto organometálico, que puede ser ciclometalado o no, generalmente organolítico u organomercurio.⁸



• Reacciones de adición oxidante.

Este tipo de reacciones se suele llevar a cabo con derivados halogenados.⁹ La mayor reactividad del carbono halogenado puede favorecer la metalación, aún cuando ésta no sea la posición más favorecida ante la reacción de ciclometalación. Así, por ejemplo, cuando la *N,N*-dimetiltiobenzamida reacciona con Li₂PdCl₄ se obtiene el producto metalado a través del grupo metilamino. Sin embargo, si se parte del ligando bromado en la posición 2 y se lleva a cabo la reacción de adición oxidante con [Pd₂(dba)₃] (dba=dibencilidenacetona) se obtiene el producto metalado en el anillo fenílico.¹⁰



• Reacciones de intercambio de ligando.

En este proceso se hace reaccionar un compuesto ciclometalado de partida con el ligando que se desea ciclometalar.¹¹



⁸ P. Dani, M. Albrecht, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 4468.

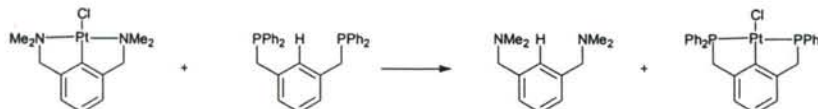
⁹ J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López Torres, J.J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 171.

¹⁰ M. Nonoyama, K. Nakajima, M. Kita, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1035.

¹¹ A. D. Ryabov, G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 85.

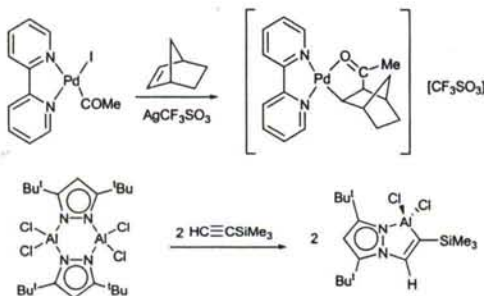
Estas reacciones suelen transcurrir en medio ácido por lo que su mecanismo implicaría un primer paso en el cual el ligando entrante se coordina al átomo de paladio, seguido de la acidólisis del enlace M-C del ligando saliente.¹²

Recientemente, van Koten *et. al.* han propuesto el término *transciclometalación* para designar este tipo de reacciones.¹³



• Inserción de hidrocarburos insaturados en enlaces σ M-C y en compuestos de coordinación:

En este método de síntesis, el compuesto de partida puede ser un compuesto organometálico, ciclometalado o no, sobre cuyo enlace M-C tiene lugar una reacción de inserción de un alqueno o un alquino,¹⁴ o bien un compuesto de coordinación en el que formalmente tiene lugar una reacción de inserción sobre el enlace metal-heteroátomo.¹⁵



2.1.1.3. Características de los compuestos ciclometalados

La amplia variedad de compuestos ciclometalados descritos en la bibliografía puede sistematizarse atendiendo a los diversos parámetros que los caracterizan, como son la naturaleza del metal, el átomo donador implicado en el enlace dativo, el tipo de carbono metalado, las características del anillo que se forma y la denticidad del ligando.

¹² (a) K. Selvakumar, S. Vancheesan, B. Varghese, *Polyhedron* **1997**, 16, 2257. (b) A.D. Ryabov, G.M. Kazankov, A.K. Yatsimirskii, L.G. Kuz'mina, O.Y. Burtseva, N.V. Dvortsova, V.A. Polyakov, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3083.

¹³ (a) M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11822. (b) H.P. Dijkstra, M. Albrecht, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2002**, 126.

¹⁴ (a) B. A. Markies, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, C12. (b) J. Blin, P. Braunstein, J. Fischer, G. Kickelbick, M. Knorr, X. Morise, T. Wirth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2159.

¹⁵ W. Zheng, N.C. Mösch-Zanetti, T. Blunck, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, 20, 3299.

A. NATURALEZA DEL METAL

Se han preparado complejos ciclometalados con una gran variedad de elementos actuando como átomo central, principalmente metales de transición,¹⁶ siendo los más habituales los cationes que presentan configuraciones d^6 y d^8 , como son:

d^6 : Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III).

d^8 : Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

De todos ellos, el metal que presenta mayor facilidad para dar lugar a un complejo ciclometalado es el Pd(II), cuyos derivados reciben el nombre específico de "compuestos ciclopaladados".¹⁷

Sin embargo, aunque son menos abundantes, también se conocen compuestos ciclometalados con otros metales e incluso con semimetales, tal y como se muestra a continuación.

• Metales de otros grupos de transición:

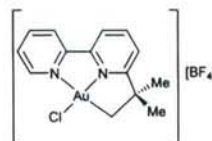
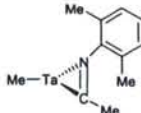
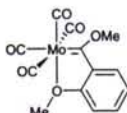
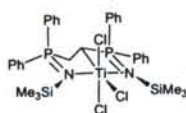
grupo 3: Sc¹⁸

grupo 4: Ti¹⁹, Zr²⁰, Hf²⁰

grupo 5: V¹⁷, Nb²¹, Ta²²

grupo 6: Cr¹⁷, Mo²³, W²³

grupo 11: Cu²⁴, Ag²⁴, Au²⁵



• Elementos de los grupos principales:

grupo 1: Li²⁶, K²⁶

grupo 2: Mg²⁶, Ca²⁷

grupo 12: Hg²⁸

grupo 13: Al²⁹, Ga³⁰, In³⁰

grupo 14: Si³¹, Ge³², Sn³²

grupo 15: As³³, Sb³³, Bi³³

grupo 16: Se³⁴, Te³⁴

¹⁶ E. Constable, *Polyhedron* **1984**, 3, 1037.

¹⁷ A.J. Canty, en "Comprehensive Organometallic Chemistry II", vol. 9, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Elsevier Science Ltd., Oxford, **1995**.

¹⁸ L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8068.

¹⁹ M.J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3329.

²⁰ R.P. Kamalesh, R. McDonald, R.G. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 3462.

²¹ M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 3639.

²² J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2000**, 19, 3161.

²³ M. Jaeger, R. Stumpf, C. Troll, H. Fischer, *Chem. Commun.* **2000**, 931.

²⁴ G. van Koten, J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 551.

²⁵ M.A. Cinellu, G. Minghetti, M.V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2823.

²⁶ S.S. Al-Juaid, C. Earbon, P.B. Hitchcock, M.S. Hill, J.D. Smith, *Organometallics* **2000**, 19, 3224.

²⁷ F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, 20, 4616.

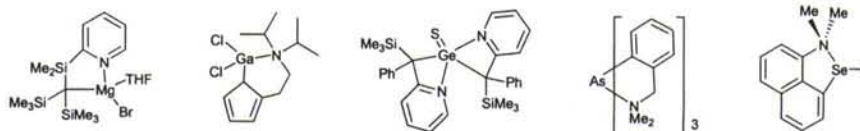
²⁸ E.C. Constable, M.W. Alexander, C. Thompson, T.A. Leese, D.G.F. Reese, D.A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 182, 93.

²⁹ S. Bensiek, M. Bangel, B. Neumann, H. Stammier, P. Jutzi, *Organometallics* **2000**, 19, 1292.

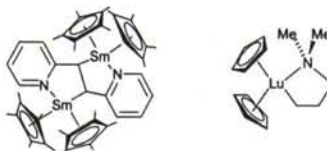
³⁰ S. Wingerter, M. Pfeffer, T. Stey, M. Bolboacă, W. Kiefer, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *Organometallics* **2001**, 20, 2730.

³¹ F.H. Carré, R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, Z. Yu, *Organometallics* **1991**, 10, 1236.

³² W. Leung, W. Kwok, Z. Zhou, T.C.W. Mak, *Organometallics* **2000**, 19, 296.



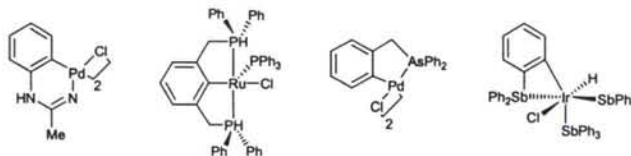
• Metales de transición interna: Sm^{35} , Yb^{36} , Lu^{37} y Th^{37}



B. NATURALEZA DEL GRUPO DONADOR

La naturaleza del grupo donador unido al metal de los ligandos orgánicos que forman compuestos ciclometalados es muy variada; pero en general se trata de elementos pertenecientes a los grupos 15 y 16.

• **Átomos del grupo 15** (N^{38} , P^{39} , As^{40} y Sb^{41}): Los ligandos con átomo donador de nitrógeno son los más abundantes y los que experimentan las reacciones de ciclometalación con mayor facilidad y mejores rendimientos, seguidos por los ligandos con átomo donador de fósforo, siendo los compuestos ciclometalados con arsénico o antimonio como átomo donador más difíciles de obtener y menos estables que los análogos de los anteriores.



• **Átomos del grupo 16** (O^{42} , S^{43} y Se^{44}): Dentro de éstos, los más abundantes son los que poseen como átomo donador al oxígeno, seguido por los ligandos con átomo donador de azufre y por último los de selenio.

³³ S. Kamepalli, C.J. Carmalt, R.D. Culp, A.H. Cowley, R.A. Jones, N.C. Norman, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6179.

³⁴ A. Panda, G. Mugesh, H.B. Singh, R.J. Butcher, *Organometallics* **1999**, *18*, 1986.

³⁵ W.J. Evans, R.A. Keyer, G.W. Rabe, D.K. Drummond, J.W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 4664.

³⁶ H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, U. Kilimann, F.T. Edelman, K. Jacob, K.H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C6.

³⁷ H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, F.H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 299.

³⁸ J. Dupont, M. Pfeffer, J.C. Daran, J. Gouteron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2421.

³⁹ P. Dani, B. Richter, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 125.

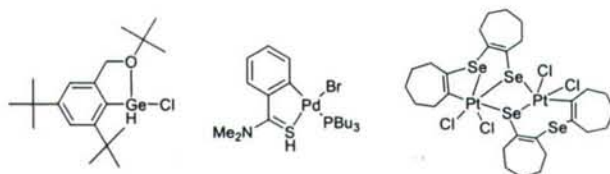
⁴⁰ H.P. Abicht, K. Issleib, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 201.

⁴¹ M.A. Bennett, D.L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 6983.

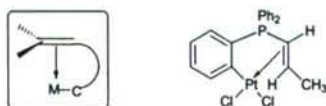
⁴² P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammier, H.G. Stammier, *Organometallics* **2001**, *20*, 42.

⁴³ M. Nonoyama, K. Nakajima, M. Kita, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1035.

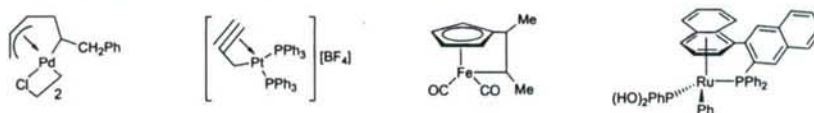
⁴⁴ C.M. Bates, P.K. Khanna, C.P. Morley, M. Di Vara, *Chem. Commun.* **1997**, 913.



• **Sistemas donadores π :** Desde un punto de vista amplio del concepto de coordinación, pueden considerarse también como especies ciclometaladas aquellas en las que la donación al metal tiene lugar no a través de un heteroátomo, sino de un grupo donador capaz de establecer un enlace a través de sus orbitales π con el metal. Estos productos tienen una estructura similar a la de los compuestos ciclometalados típicos, estableciéndose el enlace coordinado entre el átomo metálico y el grupo alqueno.⁴⁵



También se conocen compuestos ciclometalados en los cuales la función donadora la ejercen grupos alilo,⁴⁶ alquino,⁴⁷ ciclopentadienilo⁴⁸ o un anillo bencénico.⁴⁹



La naturaleza del átomo donador influye en gran medida en la reacción de ciclometalación puesto que interviene decisivamente en el primer paso de ésta, es decir, en la formación del compuesto de coordinación intermedio. De esta manera, los factores electrónicos resultan determinantes en la estructura del compuesto ciclometalado.

Cuando el ligando orgánico presenta varios heteroátomos susceptibles de coordinarse al metal, en ocasiones se puede justificar la estructura del compuesto ciclometalado basándose en la basicidad relativa de cada uno de ellos. En general, el metal tiende a enlazarse a aquellos heteroátomos que se comportan como bases más fuertes. Por ejemplo, en el caso de la pinacolonadimetilhidrazona, el átomo más básico es el N amínico y la coordinación se produce a través de dicho átomo. Sin embargo, la sustitución de uno de los grupos metilo por un grupo fenilo reduce su basicidad, provocando que la ciclometalación se produzca a través del nitrógeno azometínico.⁵⁰

⁴⁵ L.R. Falvello, S. Fernández, C. Larraz, R. Llusar, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2001**, *20*, 1424.

⁴⁶ A.C. Albéniz, P. Espinet, Y.S. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 4138.

⁴⁷ T.M. Huang, R.C. Hsu, C.S. Yang, J.T. Chen, C.H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1994**, *13*, 3657.

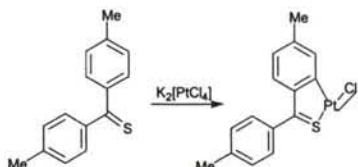
⁴⁸ P. Eilbracht, W. Fassmann, W. Diehl, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2314.

⁴⁹ T.J. Geldbach, P.S. Pregosin, A. Albinati, F. Rominger, *Organometallics* **2001**, *20*, 1932.

⁵⁰ B. Galli, F. Gasparrini, L. Maresca, G. Natile, G. Palmieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1483.



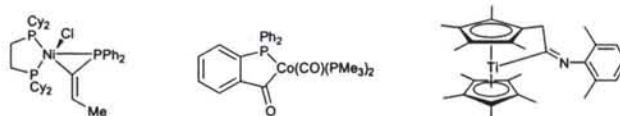
En otras ocasiones, las características electrónicas del heteroátomo, tales como la hibridación de éste, influyen notablemente en la reactividad de un ligando frente a la reacción de ciclometalación. Por ejemplo, la mayor parte de los tioéteres, donde el átomo de azufre presenta hibridación sp^3 , reaccionan con $[PtCl_4]^{2-}$ dando únicamente compuestos de coordinación,⁵¹ mientras que las tiocetonas, en las que el azufre tiene hibridación sp^2 , reaccionan con relativa facilidad para dar los correspondientes compuestos ciclometalados.⁵²



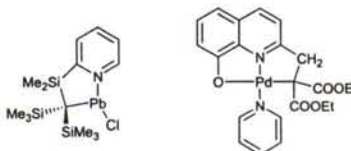
C. NATURALEZA DEL CARBONO METALADO

Se ha observado que tanto los factores electrónicos como los estéricos que conciernen al átomo de carbono a metalar influyen en la síntesis y la estructura del compuesto ciclometalado.

En el caso de los primeros, cabe destacar el tipo de hibridación del átomo de carbono, que en la mayor parte de los compuestos ciclometalados presenta hibridación sp^2 , como sucede en los ya comentados compuestos *orto*-metalados, en los que el átomo de carbono pertenece a un anillo aromático. Sin embargo, se conocen ejemplos en los que el carbono metalado, aún presentando hibridación sp^2 , no es de tipo aromático, sino olefínico,⁵³ carbonílico,⁵⁴ o imínico.⁵⁵



También se han obtenido compuestos ciclometalados en los que el átomo de carbono metalado presenta hibridación sp^3 , como se aprecia en los siguientes ejemplos:⁵⁶



⁵¹ Y. Takahashi, A. Tokuda, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, 415.

⁵² H. Alper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, C62.

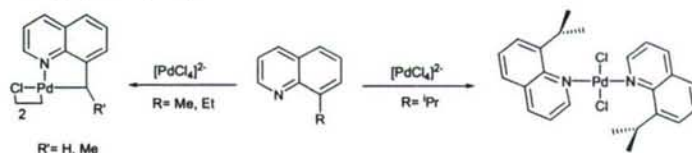
⁵³ M.A. Bennett, J. Castro, A.J. Edwards, M.R. Kopp, E. Wenger, A.C. Willis, *Organometallics* **2001**, 20, 980.

⁵⁴ U. Kolb, M. Dräger, E. Fischer, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 339.

⁵⁵ R. Fandos, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 2665.

Además de los factores electrónicos, como la hibridación, también son relevantes los factores estéricos en el carbono metalado. Así, cabe destacar que la facilidad de la metalación de átomos de carbono saturados decrece en la secuencia primario > secundario > terciario, es decir, con el aumento del impedimento estérico sobre el carbono.

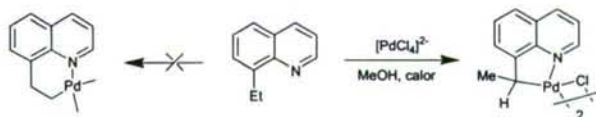
Por ejemplo, en la reacción de ciclometalación de 8-alquilquinolinas, cuando la posición 8 contiene un grupo Me la ciclometalación transcurre rápidamente, más lentamente cuando contiene un grupo Et y se detiene en la formación del compuesto de coordinación cuando el sustituyente es un grupo isopropilo.⁵⁷



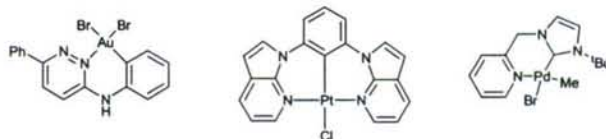
D. TAMAÑO DEL ANILLO CICLOMETALADO

Por norma general, la formación de un anillo metalado de cinco miembros es un proceso favorable frente a la obtención de anillos de cualquier otro tamaño.⁵⁸

Por ejemplo, en el caso siguiente, si bien se podría formar un ciclo de seis miembros por metalación en un átomo de carbono primario, en el producto obtenido se ha metalado un átomo de carbono secundario, menos favorable que el carbono primario (*vide supra*) dando lugar a un anillo de cinco miembros.⁵⁹



A pesar de esta tendencia, también se han obtenido compuestos con anillos de seis miembros,⁶⁰ si bien la síntesis tiene lugar únicamente con ligandos que no tengan posibilidad de formar anillos equivalentes de cinco miembros.



⁵⁶ (a) S.S. Al-Juaid, G. Avent, C. Earbon, M.S. Hill, P.B. Hitchcock, D.J. Patel, J.D. Smith, *Organometallics* **2001**, *20*, 1223. (b) A. Yoneda, T. Hakushi, G.R. Newkome, Y. Morimoto, N. Yasuoka, *Chemistry Letters* **1994**, 175.

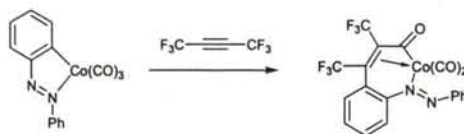
⁵⁷ A.J. Deeming, I.P. Rothwell, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, *52*, 649.

⁵⁸ A. Zucca, M.A. Cinellu, M.V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4295.

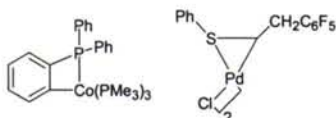
⁵⁹ A.J. Deeming, I.P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 117.

⁶⁰ (a) M. Nonoyama, K. Nakajima, K. Nonoyama, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3019. (b) D. Song, Q. Wu, A. Hook, I. Kozin, S. Wang, *Organometallics* **2001**, *20*, 4683. (c) A.A.D. Tulloch, A. Danopoulos, R.P. Tooze, S.M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M.B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2000**, 1247.

Los compuestos ciclometalados de más de seis miembros se obtienen generalmente a partir de un complejo ciclometalado precursor por inserción de hidrocarburos insaturados al enlace M-C.⁶¹



Por otra parte, también se conocen ejemplos de compuestos ciclometalados con anillos de tres y cuatro miembros, pero debido a la elevada tensión que presentan son muy reactivos.⁶²

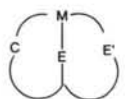


E. DENTICIDAD DEL LIGANDO

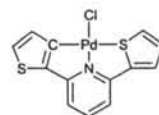
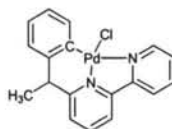
La definición de compuesto ciclometalado se refiere a ligandos bidentados, donde un átomo de carbono y un grupo donador están unidos al metal. Sin embargo, existen ligandos ciclometalados polidentados donde el metal puede estar coordinado de distintas maneras, pudiendo clasificarse en función del número, naturaleza y posiciones relativas de los átomos donadores y de los carbonos metalados.

• Ligandos tridentados C,E,E'

En este caso, el resultado es un complejo en el que existe un anillo ciclometalado fusionado a un anillo quelato, donde E y E' representan a los átomos donadores, que pueden ser del mismo tipo⁶³ o diferentes.⁶⁴



M: átomo metálico
E, E': heteroátomos



• Ligandos tridentados E,C,E' o "pincer"

En este tipo de compuestos ciclometalados, la coordinación al metal de ambos grupos donadores da lugar a la formación de sendos anillos ciclometalados fusionados, que comparten el enlace σ metal-carbono. Estos compuestos han sido denominados complejos "pincer" en la bibliografía.⁶⁵

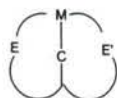
⁶¹ M.R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, J. Fischer, *Organometallics* **2000**, *19*, 1935.

⁶² (a) A.C. Albéniz, P. Espinet, Y.S. Lin, A.G. Orpen, A. Martín, *Organometallics* **1996**, *15*, 5003. (b) H.F. Klein, S. Schneider, M. He, U. Floerke, H. J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2295.

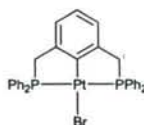
⁶³ M.A. Cinellu, S. Gladiali, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 401.

⁶⁴ (a) E.C. Constable, R.P.G. Henney, D.A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2467. (b) C. Sinha, D. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1173.

⁶⁵ H.P. Dijkstra, M. Albrecht, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2002**, 126.

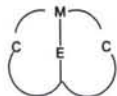


M: átomo metálico
E, E': heteroátomos

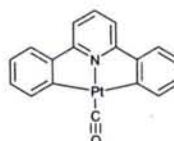


• Ligandos tridentados C,E,C

Se ha logrado la metalación de dos átomos de carbono en un mismo ligando, obteniéndose compuestos con dos anillos ciclometalados que comparten el enlace metal-heteroátomo.⁶⁶



M: átomo metálico
E: heteroátomo



2.1.1.4. Reactividad de los compuestos ciclometalados

Los diversos tipos de reacciones que pueden sufrir los compuestos ciclometalados se pueden clasificar dentro de los siguientes apartados:

- Reacciones que afectan al enlace σ metal-carbono.
- Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador
- Reacciones que afectan al enlace entre el metal y otros coligandos de la esfera de coordinación del metal.

A. REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE σ METAL-CARBONO

El enlace σ Pd-C en los complejos ciclometalados es relativamente estable, por lo que sobrevive frente a diversos tipos de reacciones. Sin embargo, en condiciones adecuadas se puede hacer que reaccione de diversos modos.

Reacciones de ruptura del enlace σ metal-carbono

Son numerosos los reactivos que pueden provocar la ruptura del enlace Pd-C en compuestos ciclometalados, hecho que se ha aprovechado en la preparación de derivados con diversos sustituyentes sobre un carbono concreto de la molécula.

Por ejemplo, el empleo de compuestos organolíticos,⁶⁷ reactivos de Grignard,⁶⁸ halógenos⁶⁹ o haluros de alquilo⁷⁰ permite la obtención de compuestos *orto*-sustituídos:

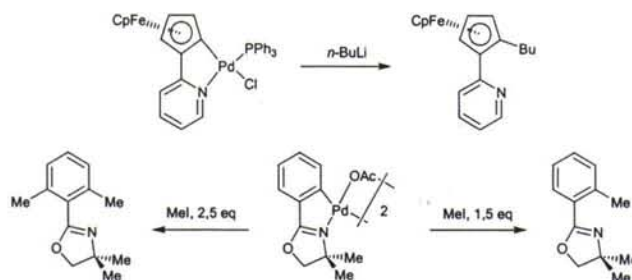
⁶⁶ G.W.V. Cave, F.P. Fanizzi, R.J. Deeth, W. Errington, J.P. Rourke; *Organometallics* **2000**, *19*, 1355.

⁶⁷ T. Izumi, M. Maemura, K. Endoh, T. Oikawa, S. Zakozi, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 836.

⁶⁸ Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 229.

⁶⁹ A. Kasahara, T. Izumi, M. Maemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1878.

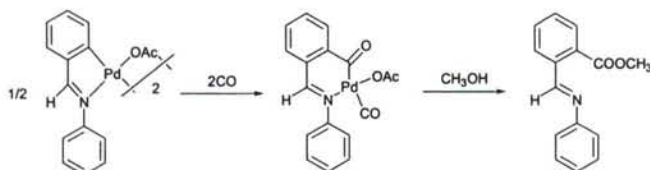
⁷⁰ J.C. Clinet, G. Balavoine, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, C29.



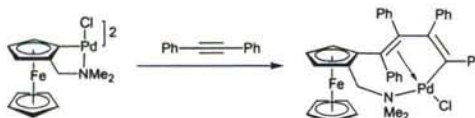
Reacciones de inserción al enlace σ metal-carbono.

Los compuestos ciclometalados, al igual que en otros compuestos organometálicos, son susceptibles de sufrir reacciones de inserción de especies insaturadas al enlace σ metal-carbono.

Así, por ejemplo, el CO se inserta en el anillo ciclometalado para evolucionar posteriormente con pérdida del metal, obteniéndose un nuevo producto orgánico derivado del ligando inicial.⁷¹

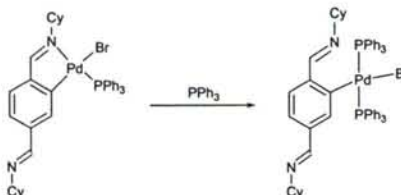


Las reacciones de complejos ciclopaladados con alquinos sustituidos generalmente dan lugar a sucesivas inserciones, obteniéndose anillos ciclometalados de gran tamaño.⁷²



B. REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE METAL-ÁTOMO DONADOR

Aunque el anillo ciclometalado está estabilizado por efecto quelato, el enlace metal-heteroátomo suele ser más lábil que el metal-carbono, pudiendo romperse por acción de diversos ligandos. Por ejemplo, la reacción con una monofosfina en exceso provoca la ruptura del enlace metal-heteroátomo.⁷³



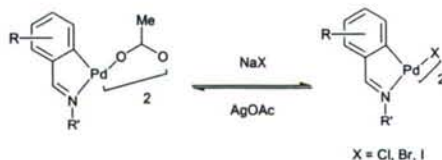
⁷¹ J.M. Thompson, R.F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2667.

⁷² J. Spencer, M. Pfeffer, *Advances in Metal-Organic Chemistry* **1998**, *6*, 103.

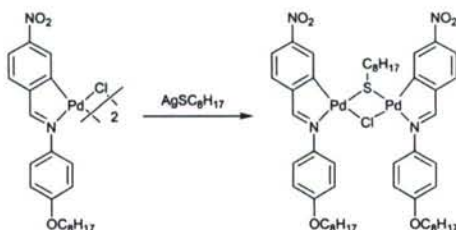
⁷³ J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J.J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 31.

C. REACCIONES QUE AFECTAN AL ENLACE ENTRE EL METAL Y OTROS COLIGANDOS

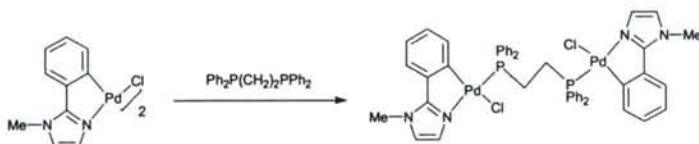
Los complejos ciclometalados dimeros con ligandos puente sufren con facilidad reacciones de metátesis, en las que se intercambia el ligando que actúa como puente entre los dos átomos metálicos. Por ejemplo, los ligandos acetato puente pueden ser sustituidos por haluros, y viceversa.⁷⁴



De igual forma, la reacción con ciertos ligandos bidentados puede dar lugar a la sustitución de uno de los puentes haluro por el nuevo ligando.⁷⁵



Sin embargo, la reacción con otros ligandos bidentados, de longitud de cadena adecuada, provoca la formación de un nuevo puente que mantiene a los dos fragmentos ciclometalados más alejados, lo que conlleva la transformación de los ligandos haluro puente en ligandos terminales.⁷⁶



Muchos ligandos monodentados neutros, tales como monofosfinas o piridina, en relación molar dímoro:ligando 1:2, producen la ruptura de los enlaces puente de los complejos, dando lugar a complejos mononucleares.⁷⁷



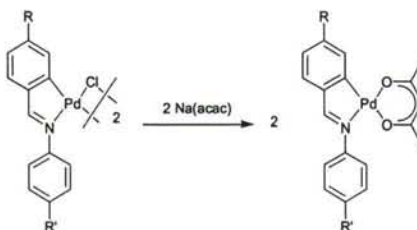
⁷⁴ J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, A. Suárez, J.J. Fernández, J.M. Ortigueira, A. Fernández, M. López-Torres, *Trends in Organometallic Chemistry* **1997**, 2, 21.

⁷⁵ J. Buey, S. Coco, L. Díez, P. Espinet, J.M. Martín-Álvarez, J.A. Miguel, S. García-Granda, A. Tesouro, I. Ledoux, J. Zyss, *Organometallics* **1998**, 17, 1750.

⁷⁶ J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, A. Suárez, J.J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 297.

⁷⁷ C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, *Polyhedron* **2001**, 20, 98.

La ruptura del puente también puede estar provocada por un ligando polidentado (acetilacetato, biperidina, ciclopentadienilo) que reacciona en relación molar dímero:ligando 1:2, dando lugar a complejos mononucleares en los que han sido desplazados los dos ligandos puente, como se ve en el siguiente ejemplo.⁷⁸



2.1.1.5. Aplicaciones de los compuestos ciclotmetalados

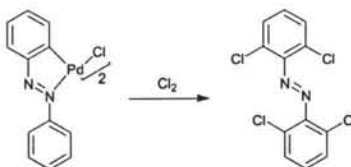
Una de las principales razones del gran desarrollo que ha experimentado la síntesis de compuestos ciclotmetalados es el interés de sus aplicaciones prácticas, las cuales, en principio, se centraron en su utilización como intermedios en síntesis orgánica, pero, en la última década, se han extendido a otras ramas de la química.⁷⁹

A. SÍNTESIS ORGÁNICA

Este apartado se centra en el empleo de los compuestos ciclotmetalados como intermedios en la síntesis de compuestos orgánicos, donde el complejo suele intervenir en cantidad estequiométrica y el producto obtenido es un derivado del ligando metalado. Más adelante se comentará el empleo de ciertos complejos ciclotmetalados como catalizadores de reacciones orgánicas sobre sustratos no ciclotmetalados.

La reacción de ciclotmetalación consiste, esencialmente, en la activación de un enlace C-X, donde X puede ser un átomo de hidrógeno o de halógeno, próximo a un grupo donador. Esta característica es extremadamente útil para conseguir, de forma sencilla, la ruptura del enlace C-X y la funcionalización del ligando aprovechando la reactividad del enlace M-C formado.

La reacción de estos complejos con halógenos, cloruros de ácido, organolíticos o magnesianos proporciona rutas para sintetizar diversos compuestos aromáticos 1,2-disustituidos, ya que se funcionaliza una posición *orto* del ligando con un grupo halógeno, acilo o alquilo.⁸⁰

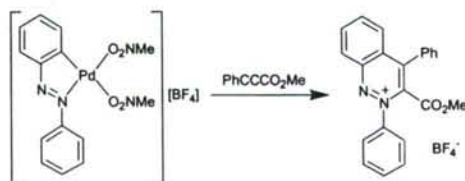


⁷⁸ P. Espinet, J. Buey, J. *Organomet. Chem.* **1996**, 507, 137.

⁷⁹ I. Omae, "Applications of Organometallic Compounds", John Wiley & Sons, Nueva York, **1998**.

⁸⁰ A.D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 3, 2.

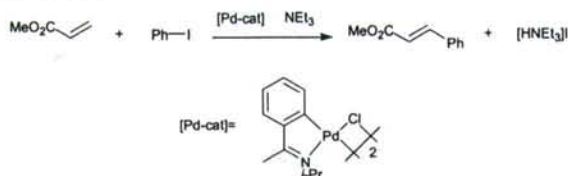
Por otra parte, el enlace M-C puede experimentar procesos de inserción de diferentes moléculas (alquenos, alquinos, isocianuros, CO, SO₂, etc.) y posterior demetalación, ya sea espontánea o inducida, lo que permite la síntesis en buen rendimiento de numerosos heterociclos conteniendo nitrógeno, oxígeno o azufre, y también carbociclos.⁷²



B. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

El empleo de complejos ciclometalados, sobre todo de paladio, en diversos procesos de catálisis homogénea se ha desarrollado ampliamente en los últimos años.

Los procesos en los que intervienen los compuestos ciclometalados como catalizadores son muy diversos: reacciones de formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo de Heck (ver ejemplo), de acoplamiento cruzado de Suzuki y de Stille, telomerización de dienos, etc.



Hoy en día, algunos compuestos ciclopaladados se encuentran entre los catalizadores más activos conocidos para la reacción de Heck y para la reacción de Suzuki cuando se emplean cloruros de arilo como sustrato.⁸¹



El mecanismo de actuación de estos compuestos no está bien definido, ya que algunos autores defienden la generación *in situ* de especies intermedias de Pd(0) por reducción de la especie inicial de Pd(II), mientras que otros postulan la existencia de especies de Pd(IV). Según la primera de las hipótesis, los paladaciclos serían precursores de la especie catalíticamente activa, en la que el enlace M-C se ha roto.⁸²

⁸¹ R.B. Bedford, *Chem. Commun.* **2003**, 1787.

⁸² J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917.

C. ACTIVIDAD ANTITUMORAL

Desde la detección de la actividad antitumoral en el complejo *cis*-diclorodiaminoplatino (*cis*-platino), se han sintetizado diferentes complejos análogos modificando la naturaleza del metal y de los ligandos, intentando maximizar su actividad citotóxica al tiempo y disminuir los efectos secundarios de su aplicación "*in vivo*".

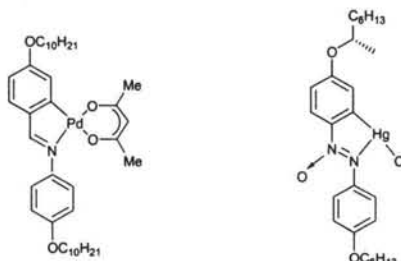
En la última década, se ha descubierto que ciertos complejos ciclotmetalados de paladio(II) y platino(II) derivados de ligandos tales como bases de Schiff y tiosemicarbazonas, entre otros, muestran una alta actividad citotóxica contra células tumorales.⁸³

Dicha actividad se debe a los cambios conformacionales que estos compuestos producen en la doble hélice de ADN al interaccionar con ella, y se ha demostrado que su eficacia frente a algunos tipos de cáncer depende de la naturaleza de los distintos sustituyentes del ligando y los otros coligandos de la esfera de coordinación del metal.

D. METALMESÓGENOS

Los materiales conocidos como cristales líquidos, o mesógenos, se caracterizan por tener una mesofase intermedia entre el estado líquido y el sólido, lo que permite combinar las propiedades de los sólidos (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.) con las de los líquidos, especialmente su fluidez, lo que los hace interesantes para diversas aplicaciones tecnológicas.

Dentro de este grupo de materiales se encuentran los metalmesógenos, cristales líquidos que presentan en su estructura uno o varios átomos metálicos. Se han estudiado diversos compuestos ciclotmetalados que se pueden comportar como metalmesógenos, que se caracterizan por poseer largas cadenas hidrocarbonadas que se orientan en el espacio según la coordinación de los ligandos sobre el átomo central.⁸⁴

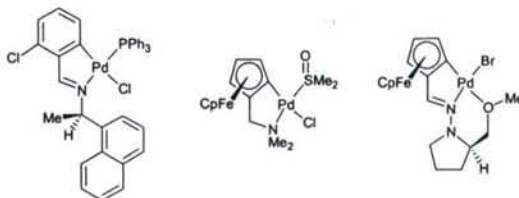


⁸³ (a) C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V.M. González, J.M. Pérez, J.H. Rodríguez, J.L. García-Ruano, P. Raithby, J.R. Masaguer, C. Alonso, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 3795. (b) A.G. Quiroga, J.M. Pérez, I. López-Solera, J.R. Masaguer, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1399.

⁸⁴ M. Marcos, en "*Metalomesogens. Synthesis, properties and applications*", J.L. Serrano (Ed.), VCH, Weinheim, 1996.

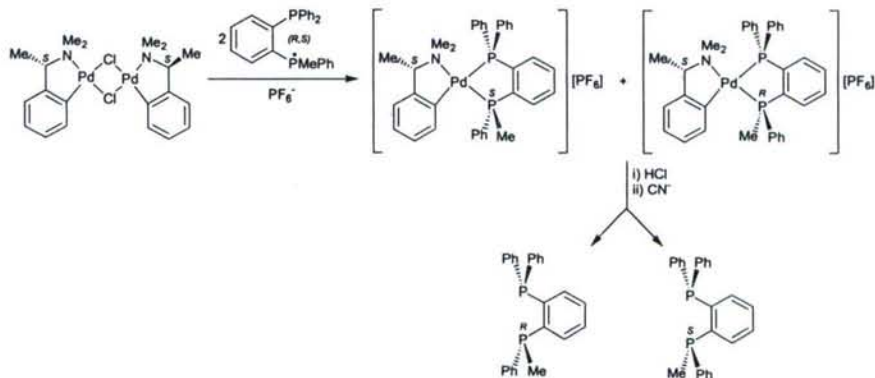
E. COMPUESTOS CICLOMETALADOS QUIRALES.

La estereoisomería en los complejos ciclometalados puede provenir tanto de un centro quiral como de un plano quiral, o incluso de una combinación de ambos.⁸⁵



Desde los años 70, la utilización de enantiómeros puros de complejos ciclometalados ha tenido interesantes aplicaciones en la resolución de mezclas racémicas de fosfinas y arsinas quirales,⁸⁶ dado que los productos de reacción de estas mezclas con los citados complejos pueden ser separados con relativa facilidad, generalmente por cristalización fraccionada, y la fosfina o arsina correspondiente puede ser finalmente liberada, lo cual tiene inmediatas aplicaciones en síntesis asimétrica.⁸⁷

A continuación se muestra un ejemplo de estas resoluciones:⁸⁸



Recientemente, también se han utilizado complejos ciclometalados ópticamente puros para la determinación de excesos enantioméricos⁸⁹ y para la asignación de la configuración absoluta de centros estereogénicos.^{90,91}

⁸⁵ (a) J. Albert, J. Magali, J. Granell, X. Solans, M. Font-Bardia, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1943. (b) A.D. Ryabov, I.M. Panyashkina, G.M. Kazankov, V.A. Polyakov, L.G. Kuz'mina, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 51. (c) G. Zhao, Q. Wang, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3785.

⁸⁶ K.M. Pietrusiewicz, M. Zabłoka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.

⁸⁷ S.B. Wild, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 291.

⁸⁸ N. Gabbitas, G. Salem, M. Sterns, A.C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3271.

⁸⁹ S.Y.M. Chooi, P.-H. Leung, C.C. Lim, K.F. Mok, G.H. Quek, K.Y. Sim, M.K. Tan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 529.

⁹⁰ S. Selvaratnam, P.-H. Leung, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 61.

⁹¹ J.L. Bookham, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1352.

2.1.2. COMPUESTOS CICLOPALADADOS CON NITRÓGENO COMO ÁTOMO DONADOR

2.1.2.1. Aspectos generales

Como ya se ha comentado, el paladio(II) es el átomo central más frecuente en compuestos ciclotmetalados, que reciben el nombre específico de compuestos ciclopalladados. Dado que el presente trabajo tiene como objeto el estudio de compuestos ciclopalladados con ligandos que contienen nitrógeno como átomo donador, parece apropiado dedicar un apartado a detallar los factores que influyen en la ciclopalladación de este tipo de ligandos.

Las bencilaminas y las bases de Schiff derivadas de benzaldehídos, por ejemplo, experimentan con relativa facilidad reacciones de ciclopalladación propiamente dichas. Estos ligandos se hacen reaccionar con diversos agentes palladantes para obtener el complejo ciclotmetalado correspondiente.

En la preparación de compuestos ciclotmetalados de Pd(II) se emplea una gran variedad de agentes metalantes, siendo los más comunes $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K), $[\text{PdCl}_2(\text{NCR})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me), $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ($\text{acac} =$ acetilacetato). De entre todos ellos, cabe destacar el acetato de paladio como uno de los más empleados.

Dado que, como se verá más adelante, la reacción de ciclopalladación parece transcurrir mediante el ataque electrofílico del metal a un enlace C-H del ligando previamente coordinado,⁹² el carácter más o menos electrofílico que el átomo de paladio pueda tener en el reactivo de partida ha de ser un factor relevante sobre el resultado de la reacción. En este sentido, se ha propuesto que el orden en el que disminuye la electrofilia del átomo de Pd(II) en estos reactivos: $\text{Pd}(\text{AcO})_2 > \text{Li}_2\text{PdCl}_4 > \text{PdCl}_2$, justifica el orden en el que varía su eficacia como agentes metalantes,⁹² si bien existen excepciones.

Los disolventes utilizados en estas reacciones pueden ser tanto de naturaleza protónica, caso del metanol o del ácido acético, como aprótica, como el tolueno o el diclorometano. Dependiendo de la naturaleza del ligando, resulta más conveniente el empleo de uno u otro tipo de disolvente. Por ejemplo, en las reacciones de ciclopalladación de azobenceno, cuando se emplea un disolvente aprótico sólo se aíslan compuestos de coordinación, mientras que la utilización de metanol permite la síntesis del complejo ciclotmetalado.⁹³

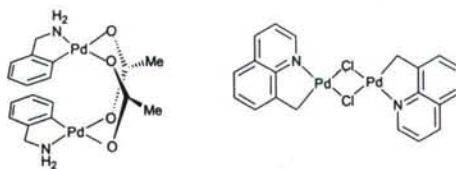
Las reacciones de síntesis por tratamiento con acetato de paladio(II) dan lugar, generalmente, a la formación de complejos dímeros con dos ligandos acetato actuando como ligandos bidentados puente entre los dos centros metálicos,⁹⁴ mientras que si los agentes palladantes son $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K) o PdCl_2 se obtienen complejos dímeros con ligandos cloro puente. Tal y como se muestra en las figuras, los primeros compuestos presentan una

⁹² Y. Fuchita, H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2079.

⁹³ V.V. Dunina, O.A. Zalevskaya, V.M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 57, 250.

⁹⁴ Y. Fuchita, K. Yoshinaga, Y. Ikeda, J. Kinoshita-Kawashima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2495.

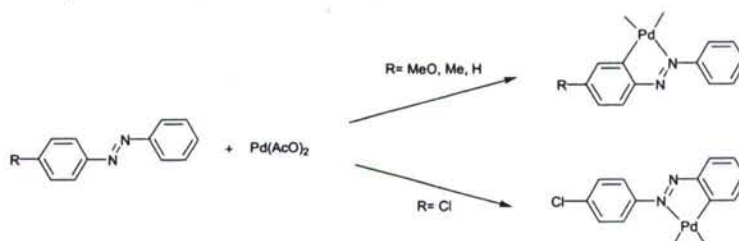
conformación plegada, a diferencia de los dímeros con ligandos cloro puente, en los cuales es plana.



2.1.2.2. Mecanismo

En el caso de la ciclopaladación de ligandos nitrogenados, existen estudios que permiten analizar más a fondo el mecanismo genérico de dos pasos que se ha expuesto al comienzo de esta introducción.

Los estudios pioneros de Takahashi y Tsuji,⁹⁵ basados en el análisis de la ciclopaladación de azobencenos diferentemente sustituidos, mostraron que los sustituyentes capaces de ceder carga al anillo orientaban la metalación sobre éste, mientras que la presencia de sustituyentes que retiran carga, la orientan hacia el fenilo no sustituido. Es decir, que la *orto*-paladación tiene lugar sobre el fenilo más rico en electrones, lo que sugiere que el mecanismo se basa en el ataque electrofílico del catión Pd(II) sobre el enlace C-H:



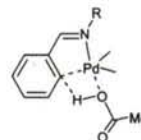
Además, también se observa que la velocidad de reacción disminuye en el orden que cabe esperar teniendo en cuenta la magnitud del efecto donador de cada sustituyente: MeO > Me > H.

En 1990, Ryabov publicó una revisión sobre los mecanismos de activación intramolecular de enlaces C-H, basada tanto en datos termodinámicos como en medidas cinéticas, en la que se recoge que, si bien según el tipo de metal pueden actuar hasta tres mecanismos diferentes, en el caso del paladio(II) se puede afirmar que, salvo casos puntuales, el enlace al carbono se produce a través de un mecanismo de sustitución electrófila.⁹⁶

⁹⁵ H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 511.

⁹⁶ A.R. Ryabov; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.

Por otra parte, estudios cinéticos de reacciones de ciclotmetalación de iminas utilizando $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ tanto en disolventes apróticos⁹⁷ como en ácido acético,⁹⁸ han permitido proponer la existencia de un estado de transición altamente ordenado de cuatro centros (mostrado en la figura adjunta), en el que se rompen los enlaces Pd-O y C-H, al tiempo que se forman los nuevos enlaces Pd-C y O-H, en este último caso, dando lugar al grupo saliente.



2.1.3. ACTIVACIÓN DE FOSFINAS POR COORDINACIÓN

Las fosfinas terciarias se emplean frecuentemente en la química de la coordinación moderna,⁹⁹ dado que sus propiedades electrónicas y estéricas varían de forma muy acusada según la naturaleza de los sustituyentes.¹⁰⁰ Además, en el caso de las polifosfinas, ejerce una gran influencia la longitud y naturaleza de la cadena carbonada que une los átomos de fósforo.^{101,102}

Según la clasificación de Pearson¹⁰³ las fosfinas son bases blandas, lo cual justifica el hecho de que se unan preferentemente a centros metálicos blandos, por lo que se emplean con frecuencia para estabilizar compuestos organometálicos con metales en estados de oxidación bajos.

En la mayor parte de los casos, estas polifosfinas se preparan por vías sintéticas convencionales, aislándose en forma libre, y posteriormente se procede a la coordinación al metal. Sin embargo, dado que la coordinación produce cambios importantes en la distribución electrónica, el enlace al metal puede modificar la reactividad de la fosfina, lo cual se puede aprovechar para su funcionalización y, de esta forma, sintetizar nuevas fosfinas.

En el presente trabajo se ha estudiado la reactividad de la difosfina 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (la cual se citará por su abreviatura usual, vdpp) cuando se encuentra coordinada a fragmentos ciclotmetalados, por lo que a continuación se expone someramente la reactividad y características de dicha fosfina en estado libre y coordinado.

2.1.3.1. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno libre

El doble enlace de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) cuando se encuentra en estado libre no suele ser susceptible de sufrir un ataque nucleofílico, aunque en la bibliografía se recogen algunos ejemplos puntuales de reacciones de este tipo:

⁹⁷ M. Gómez, J. Granell, M. Martínez; *Organometallics* **1997**, *16*, 2539.

⁹⁸ M. Gómez, J. Granell, M. Martínez; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 37.

⁹⁹ F.A. Cotton, B. Hong, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 179.

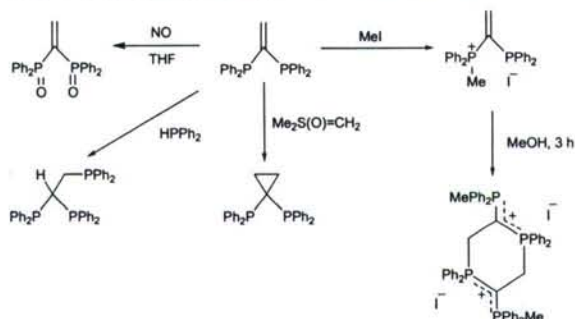
¹⁰⁰ C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

¹⁰¹ P.E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *18*, 229.

¹⁰² F.R. Hartley, "The chemistry of organophosphorus compounds", vol 1, John Wiley and sons, Nueva York, **1990**.

¹⁰³ (a) R.G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA 1973. (b) R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403.

La formación de la sal de fosfonio con haluros de alquilo conduce a una segunda reacción en la que tiene lugar una cicloadición [3+3].¹⁰⁴ También es posible llevar a cabo una reacción de ciclopropanación mediante transferencia de un grupo metileno.¹⁰⁵ La posición adyacente de los dos grupos difenilfosfino permite la adición al doble de enlace de especies con uno o varios enlaces P-H, lo que constituye una vía de síntesis de fosfinas polidentadas.¹⁰⁶



Asimismo, se ha publicado la oxidación de la vdpp mediante el empleo de óxido nítrico,¹⁰⁷ sin embargo, no se conocen adiciones conjugadas sobre el óxido de la fosfina, reacción que sí presenta el óxido de difenilvinilfosfina.¹⁰⁸

2.1.3.2. Reactividad de la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno coordinada

La coordinación de la vdpp a un grupo $M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$), que no retira carga del ligando fosfina de forma acusada, es suficiente para que puedan transcurrir reacciones de adición tipo Michael sobre el doble enlace $C=CH_2$.¹⁰⁹ Cuando los complejos de la serie $[M(CO)_4\{Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P,P'\}]$ son tratados con un exceso de una amina primaria, como puede ser la hidrazina o hidrazinas sustituidas, se aísla el producto de adición, tal y como se ve en el esquema inferior. El derivado de hidrazina puede sufrir reacciones de condensación, originando las correspondientes hidrazonas. Cuando se realiza la reacción con R- o S- α -metilbencilamina se obtienen compuestos con un ligando fosfina quiral, los cuales son difíciles de sintetizar por otros procedimientos.

¹⁰⁴ H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 247.

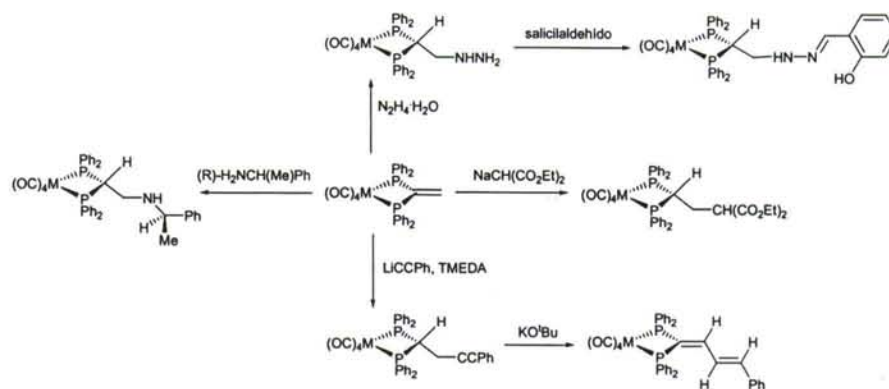
¹⁰⁵ H. Schmidbaur, T. Pollok, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 2175.

¹⁰⁶ J.L. Bookham, W. McFarlane, I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1041.

¹⁰⁷ H. Schmidbaur, R. Herr, G. Mueller, *Z. Chem.* **1984**, 24, 378.

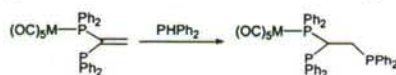
¹⁰⁸ M.S. Rahman, J.W. Steed, K.K. Hii, *Synthesis*, **2000**, 1320.

¹⁰⁹ G.R. Cooper, F. Hassan, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 614.

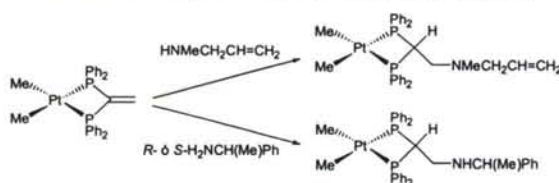


Los compuestos con un átomo de carbono de carácter nucleofílico, como puede ser el $NaCH(COOEt)_2$, también reaccionan con el doble enlace.¹¹⁰ Sin embargo, la reacción con $LiCCPh$ sólo da lugar al producto de adición en presencia de tetrametiletilendiamina.¹¹¹ La funcionalización puede ser alterada por tratamiento con *tert*-butóxido potásico, que genera un nuevo grupo vinilo.¹¹²

Se pueden preparar productos de adición similares con un átomo de fósforo sin coordinar por reacción con difenilfosfina. Incluso cuando el material de partida es $[M(CO)_5(Ph_2PC(=CH_2)PPh_2-P)]$, en el cual la difosfina está actuando como ligando monodentado, el doble enlace se encuentra suficientemente activado hacia la reacción de tipo Michael, y se aísla un complejo de una fosfina actuando como ligando monohapto.¹¹³



Cuando la vdpp se encuentra complejada a Pt(II), está notablemente activada hacia las reacciones de adición conjugada, y se pueden preparar diversos compuestos nuevos. El compuesto $[Me_2Pt(vdpp-P,P')]$ reacciona con una amplia variedad de aminas (tanto primarias como secundarias) para dar los correspondientes productos de adición.^{114,115}



Incluso los derivados conteniendo coligandos haluro $[X_2Pt(vdpp-P,P')]$ ($X = Cl, I$) reaccionan de manera análoga sin que tenga lugar un ataque del nucleófilo a los ligandos cloruro.^{115,116}

¹¹⁰ G.R. Cooper, D. McEwan, B.L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 122, 207.

¹¹¹ F.S.M. Hassan, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 89.

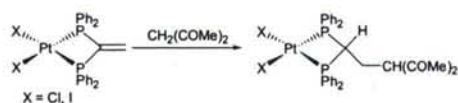
¹¹² A.M. Herring, S.H. Koskimies, B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 13.

¹¹³ J.L. Bookham, W. McFarlane, I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 503.

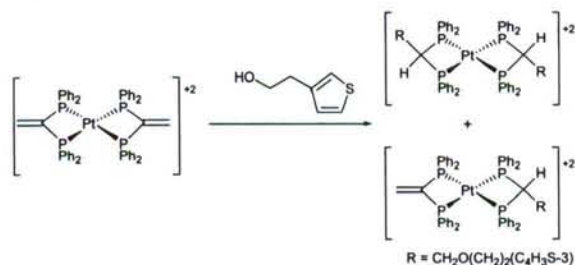
¹¹⁴ F.S.M. Hassan, S.J. Higgins, G.B. Jacobsen, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 3011.

¹¹⁵ X.L.R. Fontaine, F.S.M. Hassan, S.J. Higgins, G.B. Jacobsen, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1635.

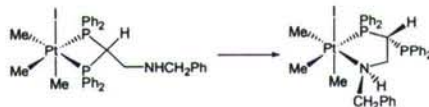
¹¹⁶ S.J. Higgins, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1527.



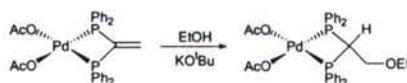
En el caso de complejos catiónicos, como puede ser $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P})_2][\text{PF}_6]_2$ el doble enlace es incluso más reactivo, pero los productos obtenidos son lábiles. El tratamiento de una disolución de este complejo con 2-(3-tienil)etanol en acetonitrilo origina una mezcla de los productos de mono- y diadición.¹¹⁷



El Pt(IV) activa la vdpp más que el Pt(II). De este modo, el $[\text{Me}_3\text{IPt}(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P})]$ reacciona con bencilamina para dar el producto esperado, el cual en presencia de un gran exceso de amina se convierte en un complejo con un ligando bidentado P,N unido al platino y un grupo difenilfosfino libre. Por una parte, la isomerización se ve favorecida por el alivio de la tensión estérica al producirse una expansión de anillo de cuatro a cinco miembros, y por otra parte resulta más favorable la coordinación del átomo de nitrógeno, un heteroátomo duro, al centro de platino(IV) en lugar del átomo de fósforo, que es más blando.^{114, 115}



Los derivados de vdpp de Pd(II) son más reactivos que los de Pt(II), de este modo, los complejos $[\text{X}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), reaccionan con aminas y ésteres de aminoácidos para dar los productos $[\text{X}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_2\text{R})\text{PPh}_2\text{-P,P})]$ ($\text{R} = \text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, NHPh , NHCOOEt). Los alcoholes se adicionan más lentamente que las aminas, y es necesaria la presencia de una base fuerte, tal como *tert*-butóxido potásico o carbonato sódico, al igual que sucede con las adiciones de *n*-BuSH o de compuestos α,β -dicarbonílicos.^{117,118}

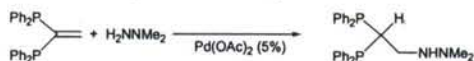


Un simple cambio de los ligandos unidos al paladio, por ejemplo, de los ligandos cloruro por acetato, incrementa todavía más la reactividad de estos compuestos frente a la adición. De este modo, si se emplea $[(\text{AcO})_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\text{-P,P})]$ no se requiere catalizador alguno. La alta eficiencia del fragmento $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en los complejos se pone de manifiesto en la adición catalítica de distintos sustratos sobre la vdpp libre, reacción que se

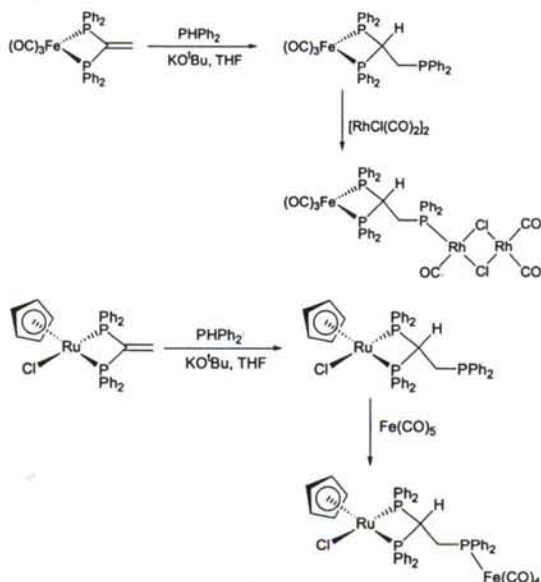
¹¹⁷ G. King, S.J. Higgins, A. Hopton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3403.

¹¹⁸ A.M. Herring, S.J. Higgins, G.B. Jacobsen, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 882.

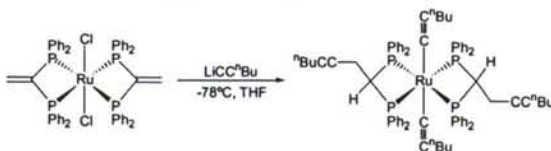
promueve con un 5% molar de acetato de paladio(II) en el medio de reacción; si bien el proceso da lugar a subproductos, lo que limita su aplicación.



El ligando vdpp sufre adición nucleófila cuando se encuentra quelatado a un centro metálico de hierro¹¹⁹ o de rutenio.^{120,121} La presencia de una base (*t*-BuOK) cataliza el proceso, que da lugar a compuestos con un grupo difenilfosfino libre que pueden ser precursor de especies homo- o heteropolimetálicas.



Se pueden llevar a cabo adiciones dobles sobre compuestos *cis*- y *trans*-[RuCl₂(Ph₂PC(=CH₂)PPh₂-*P,P*)₂]. Estos complejos de Ru(II) y otros relacionados que contienen fosfinas funcionalizadas con grupos amino o acetiluro han demostrado ser adecuados para la modificación de superficies de electrodos con monocapas, probablemente debido a la conjunción de dos características, la estabilidad química de estos compuestos y la existencia de procesos reversibles de oxidación-reducción entre Ru(II) y Ru(III).^{122,123}



Las reacciones de adición sobre complejos de fórmula [AuCl(C₆F₅)₂(Ph₂PC(=CH₂)PPh₂-*P*)], en los cuales la vdpp actúa como ligando monodentado, tienen lugar únicamente sobre el átomo de carbono terminal del doble enlace, dando lugar, por lo tanto, a especies con un grupo

¹¹⁹ P.A. Dolby, M.M. Harding, N. Newar, A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2939.

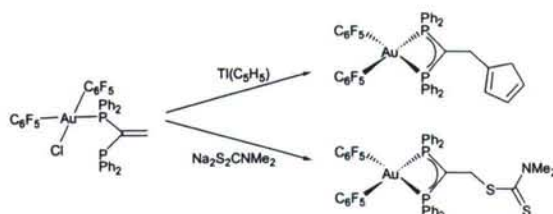
¹²⁰ N. Nawar, A.K. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 227, 79.

¹²¹ N. Nawar, A.K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 239.

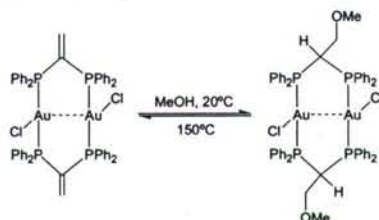
¹²² S.J. Higgins, M.K. McCart, M. McElhinney, D.C. Nugent, T.J. Pounds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2119.

¹²³ J.V. Barkley, S.J. Higgins, M.K. McCart, T.J. Pounds, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6188.

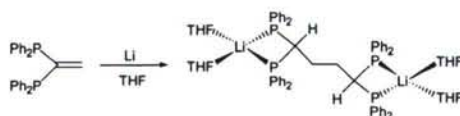
metanuro. Los nucleófilos pueden ser de naturaleza diversa, dando lugar a nuevos enlaces de tipo C-C, C-S y C-O.¹²⁴



El metanol se adiciona reversiblemente (en función de la temperatura de reacción) a la vdpp en el anillo de 8 miembros del complejo $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\mu\text{-}[\text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{-}P, P]\}_2]$.¹²⁵ De este hecho se deduce que la 1,1-bis(difenilfosfino)eteno, cuando se encuentra quelatada a un único centro metálico formando un anillo de cuatro miembros, es más propensa a sufrir adiciones de tipo Michael que en anillos de tamaño mayor o en estructuras de cadena abierta, porque la tensión en el anillo quelato de cuatro miembros se libera parcialmente cuando el átomo de carbono central cambia su estado de hibridación de sp^2 a sp^3 durante la reacción. Sin embargo, complejos de este tipo de vdpp con plata u oro no adicionan metanol.



La reacción de vdpp con litio metal en tetrahidrofurano produce un complejo de bis(difenilfosfinometanuro) en una reacción de acoplamiento inesperada entre alquenos sustituidos, presumiblemente inducida por la coordinación del ligando fosfina al centro metálico.¹²⁶



¹²⁴ E.J. Fernández, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, E. Olmos, *Organometallics*, **1997**, 16, 1130.

¹²⁵ H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, J. Riede, *Organometallics*, **1985**, 4, 1208.

¹²⁶ W. Clegg, K. Izod, W. McFarlane, P. O'Ahaughnessy, *Organometallics*, **1998**, 17, 5231.

2.2. EXPERIMENTAL

2.2.1. REACTIVOS, DISOLVENTES Y APARATOS

Se han empleado los reactivos listados a continuación, tal y como han sido suministrados por las respectivas marcas comerciales.

2.2.1.1. Aminas e hidracinas

- DL- α -alanina (Aldrich, 99%)
- 1-aza-18-corona-6 (Aldrich, 99%)
- ciclohexilamina (Fluka, 99%)
- (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina [(S)-tmba] (Aldrich, 99%)
- N,N-dimetilhidrazina (Aldrich, 98%)
- DL- α -metionina (Aldrich, 99%)
- piperazina (Fluka, 98%)
- (R)-tetrahidrofurfurilamina (Aldrich, 99%)

2.2.1.2. Aldehídos

- isoftalaldehído (Aldrich, 97%)
- 2,4-dimetoxibenzaldehído (Fluka, 97%)
- tereftalaldehído (Aldrich, 98%)

2.2.1.3. Cetonas

- acetilacetona (Fluka, 98%)
- 3-cloro-2,4-pentanodiona (Aldrich, 97%)
- 3-etil-2,4-pentanodiona (Acros, 98%)
- 1,1,1-trifluoro-2,4-pentadiona (Fluka, 98%)
- 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (Aldrich, 99%)
- 1-(2-furil)-1,3-butanodiona (Acros, 96%)
- 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Fluka, 98%)

2.2.1.4. Ésteres

- 2-acetilbutirolactona (Aldrich, 99%)
- acetoacetato de etilo (Fluka, 99%)
- acetoacetato de metilo (Aldrich, 99%)
- ciclopentanona-2-carboxilato de metilo (Fluka, 95%)
- 2-cloroacetoacetato de metilo (Aldrich, 95%)
- 4-cloroacetoacetato de metilo (Fluka, 95%)
- fenilsulfinilacetato de metilo (Aldrich, 97%)

- fenilsulfonilacetato de metilo (Aldrich, 97%)
- malonato de dietilo (Aldrich, 99%)
- (2-metil)acetoacetato de etilo (Aldrich, 90%)
- propionilacetato de etilo (Aldrich, 98%)

2.2.1.5. Alcoholes

- 4-aminofenol (Aldrich, 98%)
- fenol (Aldrich, 99%)

2.2.1.6. Sales inorgánicas

- acetato de paladio(II) (Strem, 98%)
- *tert*-butóxido potásico (Aldrich, 99%)
- carbonato de sodio (Panreac, 99%)
- cloruro de litio (Aldrich, 99%)
- cloruro de sodio (Fluka, 99%)
- hexafluorofosfato amónico (Fluka, 98%)
- perclorato de sodio (Alfa, 99%)

2.2.1.7. Fosfinas

- 1,1-bis(difenilfosfino)etano (Aldrich, 98%)
- 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) (Aldrich, 98%)
- 1,1-bis(difenilfosfinometil)eteno (vdppm) (muestra no comercial)
- 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) (Acros, 98%)
- *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (*cis*-dppe) (Aldrich, 97%)
- bis(difenilfosfino)metano (dppm) (Aldrich, 97%)
- (4R, 5R)-4,5-bis(difenilfosfinometil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano; (R,R)-DIOP (Fluka, 99%)
- *N,N*-bis(difenilfosfino)amina (dppa) (Strem, 98%)
- *N,N*-bis(difenilfosfino)metilamina (dppma) (muestra no comercial)

2.2.1.8. Disolventes

Se han empleado los disolventes listados a continuación, purificados en su caso tal como se indica, de acuerdo a los métodos descritos en la bibliografía.¹²⁷

- acetona (Scharlau, 99% y Panreac, 99,5%)
- cloroformo^(a) (Scharlau, 99%)
- diclorometano (Scharlau, 99% y Panreac, 99%)
- dietiléter (Scharlau, 99%)
- etanol absoluto (Scharlau, 99,8%)

- hexano (Scharlau, 99%)
- metanol (Scharlau, 99%)
- tolueno^(b) (Scharlau, 99%)

^(a) Se empleó previa deshidratación por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmósfera de argón

^(b) Se empleó previa deshidratación por reflujo sobre sodio metálico y destilación bajo atmósfera de argón

2.2.1.9. Fases estacionarias para cromatografía

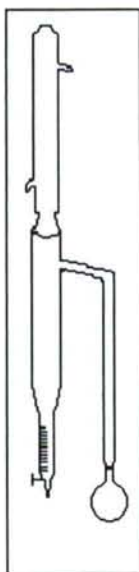
Se emplearon los siguientes compuestos como fases estacionarias para la cromatografía en columna.

- alúmina básica para cromatografía (Fluka) de 100-270 mallas, actividad 1 según Brockmann.
- gel de sílice 60 (Fluka) de 70-230 mallas, actividad 2-3 según Brockmann.

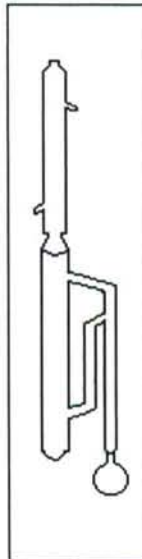
2.2.1.10. Aparatos

En la preparación de los ligandos base de Schiff por condensación entre aldehídos y aminas, se ha utilizado una modificación del Dean-Stark para su uso con disolventes más densos que el agua, tal como se recoge en la siguiente figura.

Dean-Stark



Dean-Stark modificado



¹²⁷ W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, "Purification of laboratory chemicals", 4ª ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

2.2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los compuestos sintetizados se ha llevado a cabo sobre la base de los resultados obtenidos mediante la aplicación de las siguientes técnicas:

• Análisis elemental

Las determinaciones analíticas de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un analizador elemental Carlo Erba modelo 1108.

Los resultados se recogen en la **tabla 1**.

• Espectrometría de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro Fisons-Quatro mediante la técnica de bombardeo con iones rápidos (FAB) de cesio, utilizando como matriz 3-nitrobencilalcohol (3-NBA), y en un espectrómetro Finnigan Navigator mediante la técnica de electrospray, empleando disoluciones de la muestra en acetonitrilo.

Los resultados se recogen en las **tablas 2-8**.

• Espectroscopía de IR

Los espectros de IR se registraron en la zona comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} empleando un espectrofotómetro FTIR Mattson Satellite. Las muestras se prepararon como pastillas en KBr o como suspensión en Nujol.

Los resultados se recogen en las **tablas 9-13**.

• Espectroscopía de RMN

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ y ^{19}F se obtuvieron en disolución en cloroformo deuterado (CDCl_3), salvo en el compuesto **30**, que se disolvió en dimetilsulfóxido deuterado (CD_3SOCD_3). En los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se tomó como referencia interna la fracción sin deutar del disolvente. En los de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se empleó H_3PO_4 (85%) como referencia externa, y en los de ^{19}F se utilizó triclorofluorometano como referencia externa. Todos los espectros se registraron en un espectrómetro Bruker AC-2005, trabajando a 200,0; 50,3; 81,0 y 188,3 MHz para ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F , respectivamente.

Los resultados se recogen en las **tablas 14-31**.

• Medidas de conductividad en disolución

Todas las medidas de conductividad se llevaron a cabo usando un conductímetro Crison modelo GLP 32 provisto de compensador automático de temperatura, empleando disoluciones 10^{-3} M de los compuestos correspondientes en acetonitrilo.

Los resultados se recogen en la **tabla 32**.

• Difracción de RX

Se empleó un difractómetro Siemens Smart CCD, con un monocromador de grafito, usando el método de barrido en omega. Los datos correspondientes a las reflexiones se tomaron de tres series de 'frames', cada uno de los cuales abarca $0,3^\circ$ en omega, hasta completar un hemisferio. La totalidad de las reflexiones medidas fueron corregidas de los efectos de Lorentz y polarización. Además, se realizó una corrección de absorción por un método semiempírico, basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría, empleando el programa SADABS.

Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por mínimos cuadrados de matriz completa basada en F^2 . Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones calculadas y refinados vinculados al átomo al que estaban unidos.

En la estructura cristalina del compuesto **10** se comprobó que el contraión hexafluorofosfato se encontraba desordenado ocupando dos posiciones, cuatro de los átomos de flúor ocupan dos posiciones diferentes, relacionadas mediante un giro de 45° en torno a uno de los ejes C4 del anión. Se refinó la estructura teniendo en cuenta el desorden, con factores de ocupación 0,52 y 0,48 para cada uno de los componentes. En el compuesto **26** también existe desorden en el contraión hexafluorofosfato. En este caso, las dos posiciones están relacionadas entre sí mediante un giro de 60° en torno a uno de los ejes C3 del ión, por lo que se refinó teniendo en cuenta el desorden, con factores de ocupación 0,51 y 0,49 para cada uno de los componentes.

Se prosiguió el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados, teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides. La resolución y posterior refinamiento de la estructura se llevó a cabo empleando el paquete de programas SHELX-97.¹²⁸

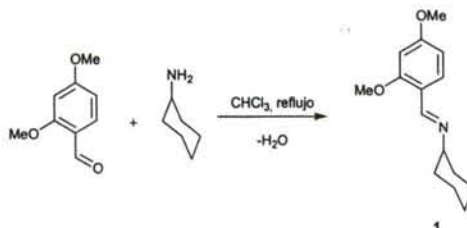
Los resultados se recogen en las **tablas 33-47** y las estructuras moleculares se muestran de forma gráfica en el apartado 2.3.2., correspondiente a la discusión de resultados.

¹²⁸ G.M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.

2.2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

2.2.3.1. Compuestos derivados del ligando (1)

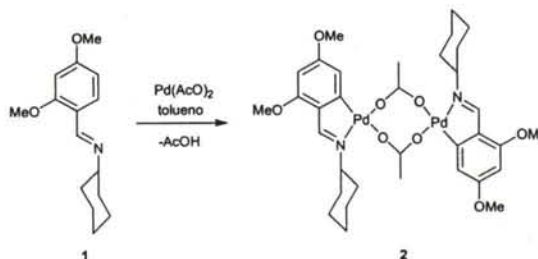
• 2,4-(MeO)₂C₆H₂C(H)=NCy (1)



Se disuelven 2,000 g (12,05 mmol) de 2,4-dimetoxibenzaldehído y 1,195 g (12,05 mmol) de ciclohexilamina en 50 mL de cloroformo y la disolución se lleva a reflujo durante 4 horas en un Dean-Stark modificado para eliminar el agua, que flota sobre el disolvente, más denso que ella, favoreciendo la reacción de formación del ligando base de Schiff al desplazar el equilibrio hacia la formación de la imina. La disolución, inicialmente incolora, adquiere en el transcurso de la reacción un color amarillo pálido. Se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se enfría a -10°C , obteniéndose el compuesto **1** como un sólido cristalino amarillo pálido.

Rendimiento: 97%.

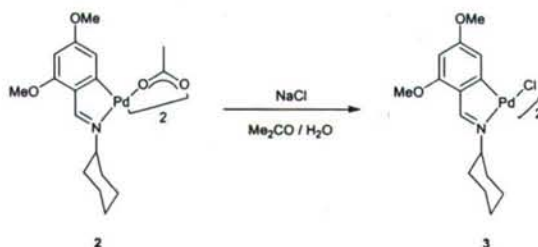
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6},N\}(\mu\text{-OAc})]_2$ (2)



En un tubo Schlenk se colocan 0,300 g (1,34 mmol) de acetato de paladio(II) y 0,348 g (1,41 mmol) de *N*-(2,4-dimetoxibenciliden)ciclohexilamina (**1**) en 25 mL de tolueno anhidro. La suspensión obtenida, de color naranja claro, se purga con argón durante cinco minutos y se calienta a 60°C durante 3 horas con agitación magnética. Se obtiene una disolución de color naranja intenso que se deja enfriar a temperatura ambiente, tras lo cual se filtra a través de celita para eliminar el paladio metálico que haya podido formarse. Se evapora el disolvente a presión reducida y se recrystaliza el producto mediante difusión líquida de *n*-hexano en diclorometano, obteniéndose el producto deseado como cristales prismáticos anaranjados.

Rendimiento: 88%.

• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,M}\}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**3**)

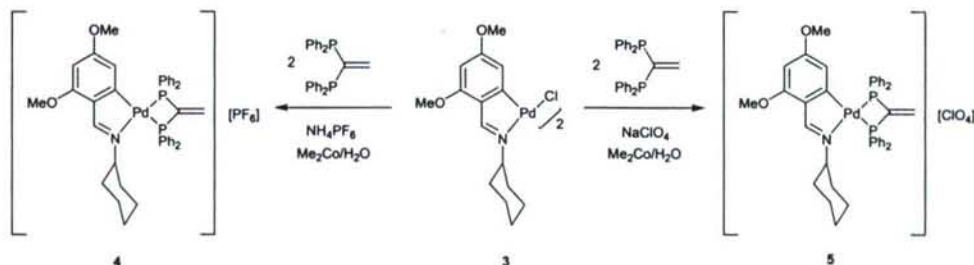


Se disuelven 0,300 g (0,364 mmol) del complejo dímero con puentes acetato **2** en 25 mL de acetona y a continuación se añaden lentamente y bajo agitación ca. 25 mL de una disolución acuosa de cloruro sódico (aproximadamente 10^{-2} M). A medida que se va añadiendo la disolución el color cambia de naranja a amarillo pálido y, finalmente, aparece un precipitado amarillo. Se mantiene la agitación durante doce horas y se filtra. El sólido amarillo se lava con agua destilada (2×3 mL) y se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

Rendimiento: 98%.

• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,M}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2=\text{CH}_2\text{-P,P}\}][\text{PF}_6]$ (**4**)

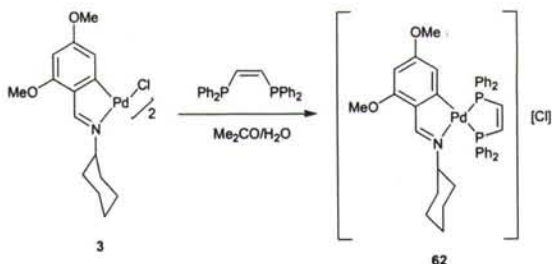
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,M}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2=\text{CH}_2\text{-P,P}\}][\text{ClO}_4]$ (**5**)



Se suspenden 0,200 g (0,258 mmol) del complejo dímero con puentes cloro **3** en 25 mL de acetona, y se añaden lentamente y bajo agitación 0,204 g (0,516 mmol) de vdpp. La suspensión se aclara instantáneamente, originándose una disolución de color amarillo pálido. Se agita durante 30 minutos y se añade hexafluorofosfato amónico (compuesto **4**) o perclorato sódico (compuesto **5**) en exceso, que se mantiene en suspensión. Se añaden unas gotas de agua hasta la disolución total de la sal y se agita otros 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se precipita el producto añadiendo agua destilada hasta completar ca. 50 mL, se agita durante 12 h, se filtra el sólido amarillo pálido, se lava con agua y se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

Rendimientos: 96%, **4**; 97%, **5**.

• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{cis\text{-Ph}_2\text{PC(H)=C(H)PPh}_2\text{-P,P'}\}][\text{Cl}]$ (62)

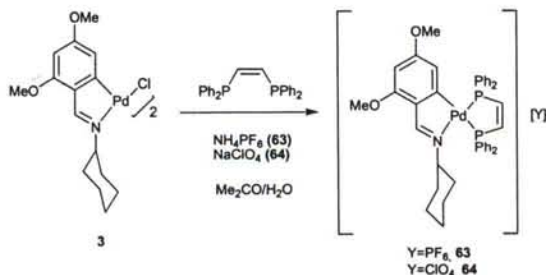


A una suspensión de 0,100 g (0,130 mmol) del complejo **3** en 25 mL de acetona se añaden 0,102 g (0,260 mmol) de *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (*cis*-dppe), observándose que la suspensión se aclara instantáneamente. A los 30 min de agitación precipita un sólido blanco. Se añade agua hasta precipitación completa, se filtra, se lava con acetona fría y se seca a vacío.

Rendimiento: 83%.

• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{cis\text{-Ph}_2\text{PC(H)=C(H)PPh}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (63)

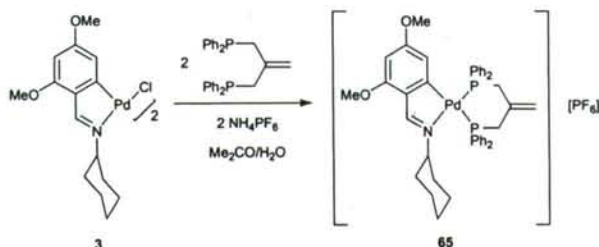
• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{cis\text{-Ph}_2\text{PC(H)=C(H)PPh}_2\text{-P,P'}\}][\text{ClO}_4]$ (64)



A una suspensión del complejo **3** en 7 mL de acetona se añade un exceso de hexafluorofosfato amónico (compuesto **63**), o perclorato sódico (compuesto **64**) y se agita la suspensión resultante durante 1 h. A continuación se agrega la cantidad indicada en la tabla inferior de *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno, bajo agitación, y se observa que la suspensión se aclara totalmente al añadir unas gotas de agua, que favorecen la disolución de la sal. Se agita la disolución durante 1 hora más, se precipita el producto añadiendo agua hasta completar 15 mL, se filtra, se lava con agua y se seca a vacío, obteniéndose el producto deseado como un sólido amarillo pálido.

	Rendimiento	Compuesto 3	Difosfina
63	82%	0,025 g (0,032 mmol)	0,025 g (0,064 mmol)
64	56%	0,025 g (0,032 mmol)	0,025 g (0,064 mmol)

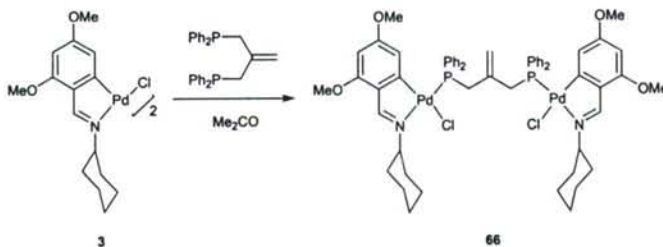
• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{C=CH}_2\text{-P,P'}][\text{PF}_6]$ (65)



Se suspenden 0,080 g (0,103 mmol) del complejo dímico con puentes cloro **3** en 15 mL de acetona, y se añaden lentamente y bajo agitación 0,081 g (0,206 mmol) de 1,1-bis(difenilfosfinometil)eteno. La suspensión se aclara instantáneamente, originándose una disolución de color amarillo pálido. Se agita durante 30 minutos y se añade hexafluorofosfato amónico en exceso, que se mantiene en suspensión. Se añaden unas gotas de agua hasta que la sal se disuelve totalmente y se agita otros 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se precipita el producto añadiendo agua destilada hasta completar ca. 30 mL y se agita 12 horas más para favorecer la evaporación de la acetona. Se filtra el sólido amarillo, se lava con agua (2 × 3 mL) y se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

Rendimiento: 97%.

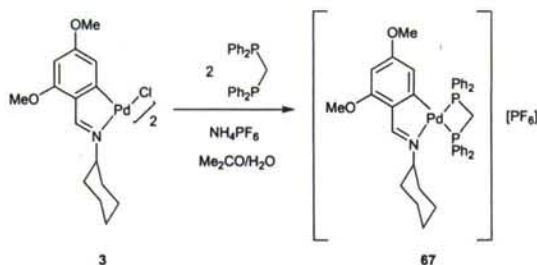
• $[\{\text{Pd}[2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}](\text{Cl})\}_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)CH}_2\text{PPh}_2\}]]$ (66)



A una suspensión de 0,050 g (0,064 mmol) del complejo **3** en 10 mL de acetona se añaden 0,027 g (0,064 mmol) de 1,1-bis(difenilfosfinometil)eteno, observándose que la suspensión se aclara instantáneamente. A los 30 min de agitación precipita un sólido blanco. Se agita hasta completar 2 h, se añade agua hasta la precipitación completa, se filtra, se lava con acetona fría y se seca a vacío.

Rendimiento: 66%.

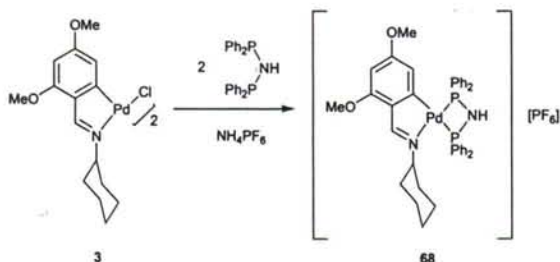
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (67)



Se prepara de manera análoga al compuesto **4**, empleando 0,075 g (0,097 mmol) del complejo **3**, 0,074 g (0,194 mmol) de bis(difenilfosfino)metano (dppm) y 0,032 g (0,194 mmol) de hexafluorofosfato amónico. Se obtiene el producto como un sólido blanco.

Rendimiento: 91%.

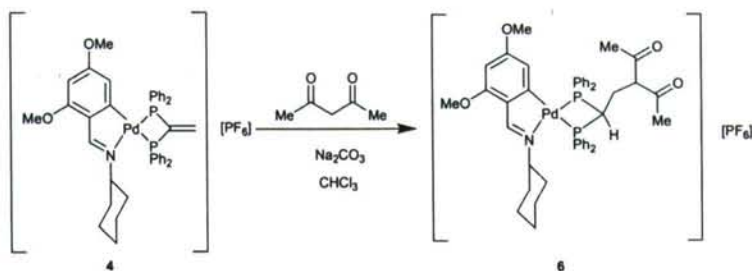
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (68)



Se prepara de manera análoga al compuesto **4**, empleando 0,050 g (0,064 mmol) del complejo **3**, 0,05 g (0,128 mmol) de bis(difenilfosfino)amina (dppa) y 0,021 g (0,128 mmol) de hexafluorofosfato amónico. Se obtiene el producto como un sólido blanco.

Rendimiento: 88%.

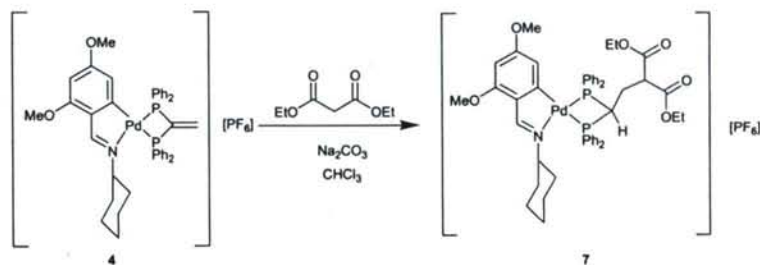
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**6**)



En un balón Schlenk se disuelven 0,050 g (0,056 mmol) del complejo **4** y 11 μL (0,112 mmol) de 2,4-pentanodiona en ca. 5 mL de cloroformo anhidro. También se añade carbonato sódico anhidro en cantidad catalítica, que se mantiene en suspensión. Se calienta en atmósfera de argón a 45°C durante dos horas, y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtra la disolución para separar el carbonato sódico, y se evapora el disolvente a presión reducida, dando lugar a un aceite que se tritura con éter. Se obtiene un sólido de color amarillo que se separa por filtración, se lava con éter a 4°C ($2 \times 0,5 \text{ mL}$) con objeto de eliminar el exceso de reactivo dicarbonílico y se seca a vacío.

Rendimiento: 95%.

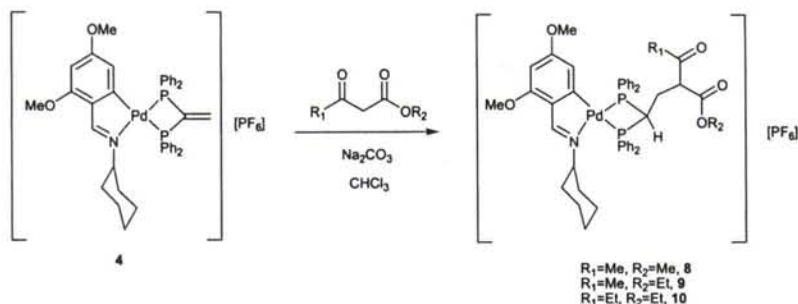
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**7**)



Se hacen reaccionar 0,025 g (0,028 mmol) del complejo **4** y 9 μL (0,056 mmol) de malonato de dietilo bajo las condiciones descritas en la síntesis del compuesto **6**, obteniendo una mezcla del producto de adición **7** y el compuesto de partida en proporción 70:30, estimada a partir de la integración de las señales de RMN de ^1H . No ha sido posible aislar **7** como producto puro.

Rendimiento: 60% (basado en **7**).

- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{COOMe})\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (8)
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{COOEt})\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (9)
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COEt})(\text{COOEt})\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (10)

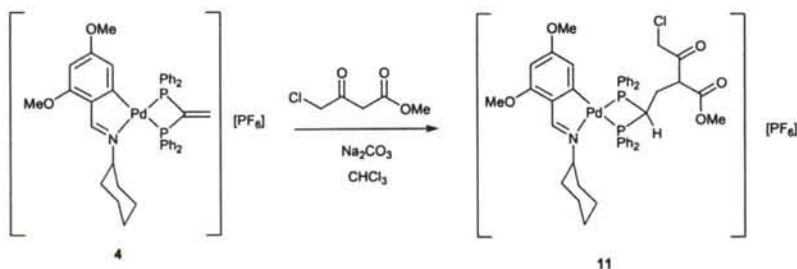


Los compuestos **8**, **9** y **10** se obtuvieron por reacción entre el compuesto **4** y acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo o propionilacetato de etilo, respectivamente, en las condiciones indicadas en la obtención de **6**, aislándose como sólidos de color blanco.

Las cantidades de reactivos empleadas y los rendimientos obtenidos se recogen en la tabla que sigue.

	Rendimiento	Compuesto 4	Compuesto dicarbonílico
8	90%	0,050 g (0,056mmol)	12μL (0,112 mmol)
9	87%	0,050 g (0,056mmol)	14μL (0,112 mmol)
10	83%	0,025 g (0,028mmol)	8μL (0,056 mmol)

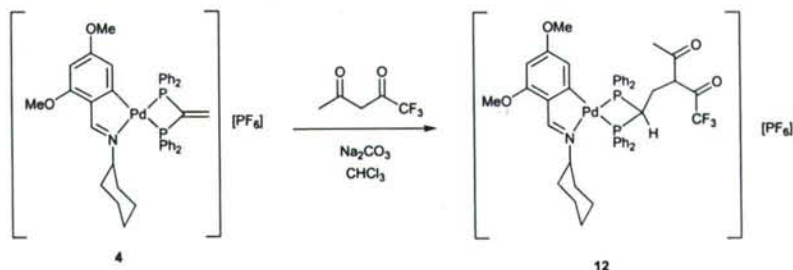
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_2\text{Cl})(\text{COOMe})\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (11)



Se prepara de modo análogo al compuesto **6**, empleando 0,025 g (0,028 mmol) del complejo **4** y 7 μL (0,056 mmol) de 4-cloroacetoacetato de metilo, siendo necesario, sin embargo, un tiempo de reacción de 4 horas. El producto final se obtiene como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 54%.

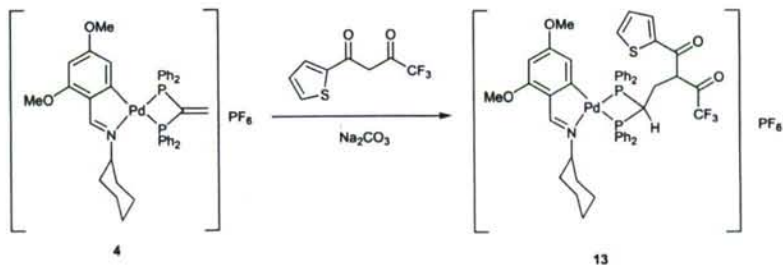
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{COCF}_3)\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (12)



Se prepara de modo análogo al compuesto **6**, empleando 0,050 g (0,056 mmol) del complejo **4** y 14 μL (0,112 mmol) de 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona, obteniéndose el producto final como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 88%.

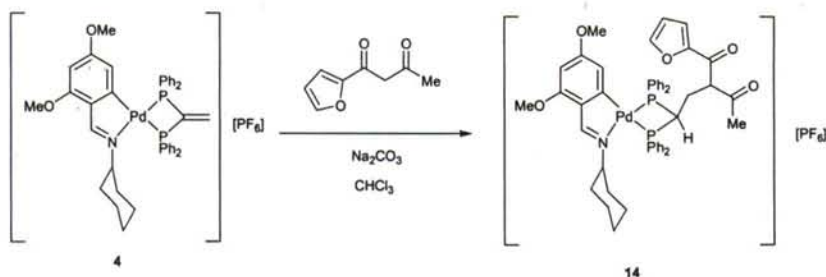
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCF}_3)[\text{CO}(2\text{-SC}_4\text{H}_3)]\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (13)



Se disuelven 0,025 g (0,028 mmol) de complejo **4** y 0,0062 g (0,028 mmol) de 2-tenoitrifluoroacetona en ca. 3 mL de cloroformo seco. Se añade carbonato sódico en cantidad catalítica, se purga con argón durante cinco minutos, y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas bajo atmósfera inerte. Se filtra la disolución para eliminar el carbonato sódico y se evapora a sequedad, obteniéndose un aceite que se tritura con éter. Se obtiene el producto como un sólido de color amarillo, que se filtra, se lava con éter a 4°C (2 x 0,5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 80%.

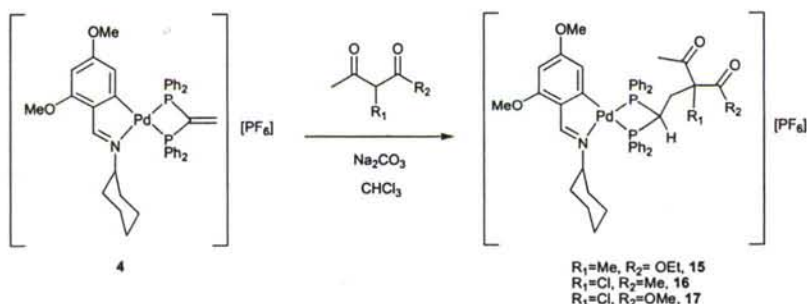
- $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH(COCH}_3\text{)[CO(2-OC}_4\text{H}_9\text{)]-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (14)



Se prepara de modo análogo al compuesto **6**, empleando 0,025 g (0,028 mmol) del complejo **4** y 7 μL (0,028 mmol) de 1-(2-furil)-1,3-butanodiona. En este caso, la mezcla de reacción se calentó a 45°C durante cuatro horas, obteniéndose el producto final como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 77%.

- $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{C(Me)(COMe)(COOEt)-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (15)
- $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{C(Cl)(COMe)}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (16)
- $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{C(Cl)(COMe)(COOMe)-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (17)

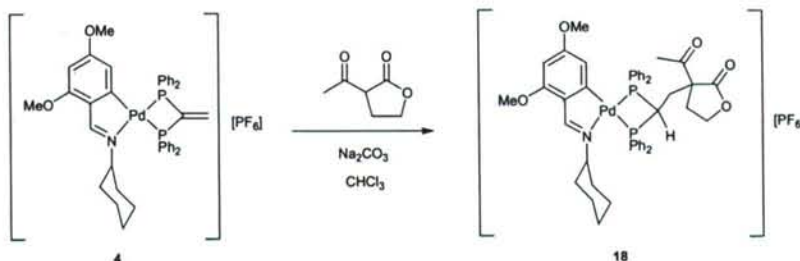


Los compuestos **15**, **16** y **17** se obtuvieron por reacción entre el compuesto **4** y 2-metilacetoacetato de etilo, 3-cloro-2,4-pentanodiona o 2-cloroacetoacetato de metilo, respectivamente, en las condiciones indicadas en la obtención de **6**, aislándose como sólidos de color blanco.

Las cantidades de reactivos empleadas y los rendimientos obtenidos se recogen en la tabla que sigue.

	Rendimiento	Compuesto 4	Compuesto dicarbonílico
15	65%	0,025 g (0,028mmol)	8 μL (0,056 mmol)
16	85%	0,025 g (0,028mmol)	7 μL (0,056 mmol)
17	73%	0,025 g (0,028mmol)	7 μL (0,056 mmol)

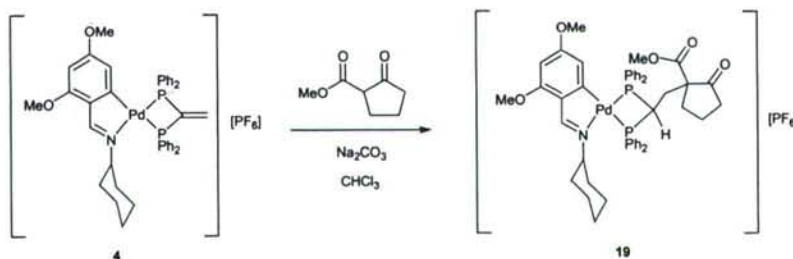
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COOCH}_2\text{CH}_2)\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$
(18)



Se prepara de la forma descrita para el compuesto **6**, empleando en este caso 0,025 g (0,028 mmol) del compuesto **4**, 6 μL (0,056 mmol) de 2-acetilbutirolactona y un tiempo de reacción de 4 h. El producto se obtiene como un sólido blanco.

Rendimiento: 59%.

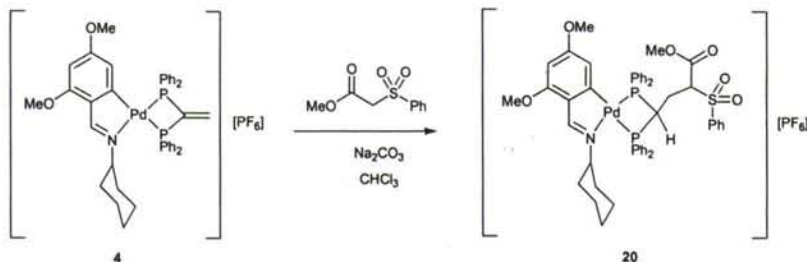
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOMe})(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$
(19)



La reacción de 0,025 g (0,028 mmol) del compuesto **4** y 7 μL (0,056 mmol) de ciclopentanona-2-carboxilato de metilo, en las condiciones de reacción expuestas en la preparación del compuesto **6** y empleando un tiempo de reacción de 4 h, conduce a la obtención del producto como un sólido blanco.

Rendimiento: 86%.

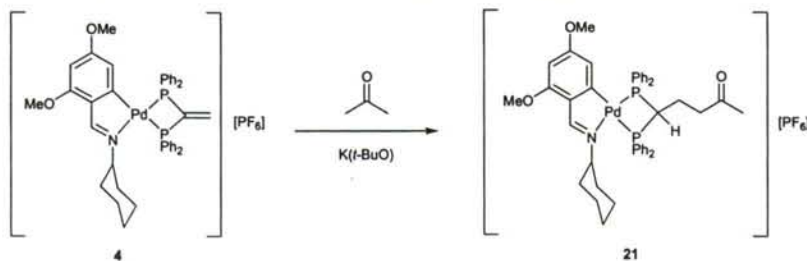
• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH(COOMe)(SO}_2\text{Ph)-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (20)



La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de manera análoga a la del compuesto 6, utilizando en este caso 0,025 g (0,028 mmol) del compuesto 4, 12 mg (0,056 mmol) de fenilsulfonilacetato de metilo y un tiempo de reacción de 16 h, obteniéndose el producto como un sólido blanco.

Rendimiento: 95%.

• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COMe-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (21)

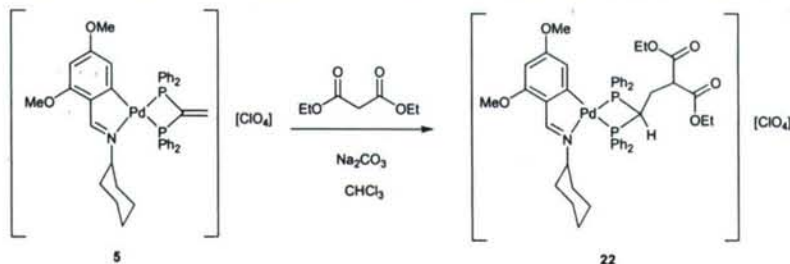


Se disuelven 0,050 g (0,059 mmol) del complejo 4 en ca. 5 mL de acetona. Se añade una cantidad catalítica de *tert*-butoxido potásico, que se mantiene en suspensión, y se agita durante 6 horas, observándose que la disolución, inicialmente de color amarillo pálido, adquiere un color naranja intenso.

Se filtra para eliminar el *tert*-butoxido potásico y se evapora el disolvente a sequedad. El aceite resultante se tritura con *n*-hexano, obteniéndose un sólido naranja que se filtra, se lava con hexano (2 × 0,5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 92%.

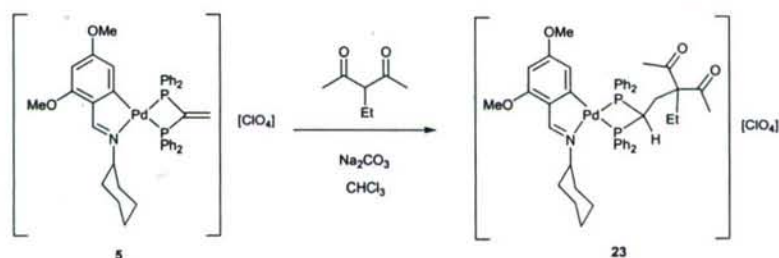
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6}, \text{N}\}_1\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2\text{-P,P'}\}][\text{ClO}_4]$ (22)



La síntesis se lleva a cabo de manera análoga a la expuesta para el compuesto **6**, pero se emplean 0,025 g (0,029 mmol) de compuesto **5** y 9 μL (0,059 mmol) de malonato de dietilo, así como un tiempo de reacción de 16 h. El producto final se aísla como un sólido blanco.

Rendimiento: 77%.

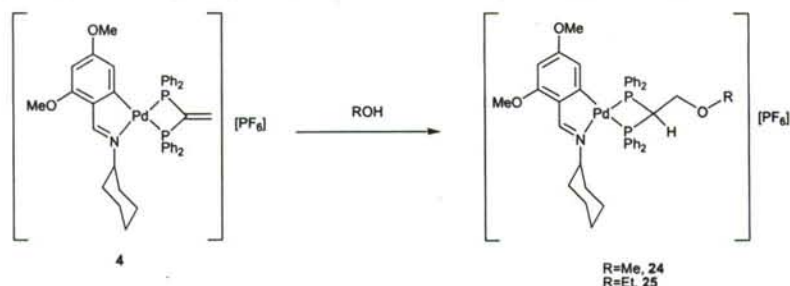
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6}, \text{N}\}_1\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{COMe})_2\text{-P,P'}\}][\text{ClO}_4]$ (23)



La reacción entre 0.025 g (0,029 mmol) de compuesto **5** y 8 μL (0,059 mmol) de 3-etil-2,4-pentanodiona de manera análoga a la descrita para el compuesto **6**, pero empleando un tiempo de reacción de 16 horas, conduce a una mezcla 1:1 del producto de adición esperado, **23**, y el complejo de partida **5**. No fue posible separar el compuesto **23** puro mediante cristalización ni cromatografía en columna.

Rendimiento: 37% (basado en **23**).

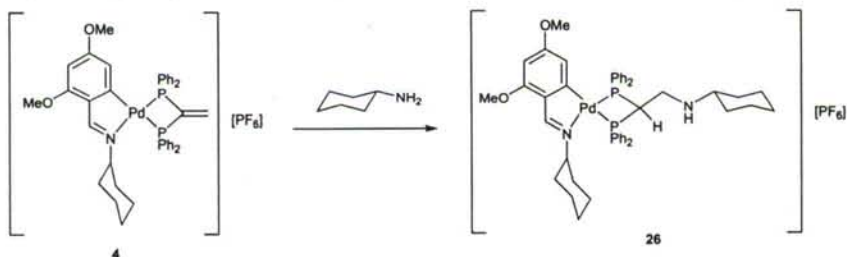
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{OMe-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**24**)
- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{OEt-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**25**)



Se preparan suspensiones de 0,025 g (0,028 mmol) del complejo **4** en 5 mL de metanol y en 12 mL de etanol se agitan hasta la disolución completa del reactivo (24 h en el caso de la primera y 48 h en el de la segunda). Estas disoluciones, de color amarillo pálido, se concentran a presión reducida, obteniendo los productos **24** y **25**, respectivamente, como sólidos microcristalinos de color blanco, que se filtran, se lavan con éter dietílico a 4°C y se secan a vacío.

Rendimientos: 88%, **24**; 76%, **25**.

- $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{H})\text{Cy-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**26**)

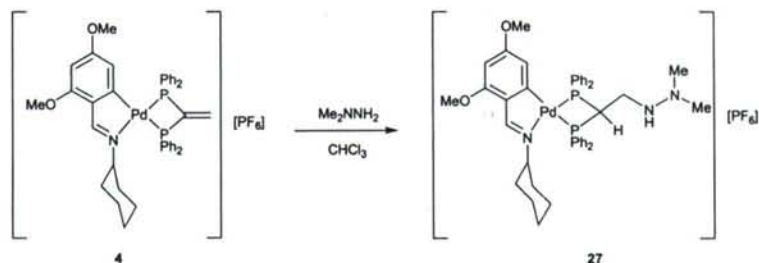


Se disuelven 0,025 g (0,028 mmol) del complejo **4** y 6 μL (0,056 mmol) de ciclohexilamina en ca. 3 mL de cloroformo seco, y se agita la disolución durante 6 horas bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente. A continuación se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillo pálido que se tritura con éter. Se separa por filtración un sólido de color blanco, que se lava con éter a 4°C ($2 \times 0,5$ mL) y se seca a vacío.

El sólido obtenido es una mezcla de **26** y **4** en proporción 4:1 (RMN de ^1H), sin embargo, la recrystalización de una muestra en cloroformo/éter permitió obtener cristales de **26** puro, uno de los cuales se empleó para la obtención de la estructura molecular del compuesto mediante difracción de RX de monocristal.

Rendimiento: 63% (basado en **26**).

• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{H})\text{NMe}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (27)

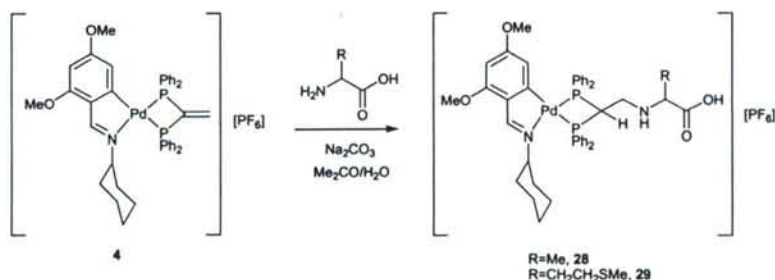


Se disuelven 0,050 g (0,056 mmol) de complejo **4** y 8 μL (0,112 mmol) de *N,N*-dimetilhidrazina en ca. 3 mL de diclorometano, y se agita la disolución durante 18 horas, observándose que ésta adquiere un color amarillo intenso. Se añade hexano hasta que precipita el producto como un sólido amarillo, que se filtra y se lava con hexano y éter frío ($2 \times 0,5 \text{ mL}$) con objeto de eliminar el exceso de dimetilhidrazina. Finalmente, se seca a vacío.

Rendimiento: 88%.

• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{NHCH}(\text{Me})\text{COOH-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (28)

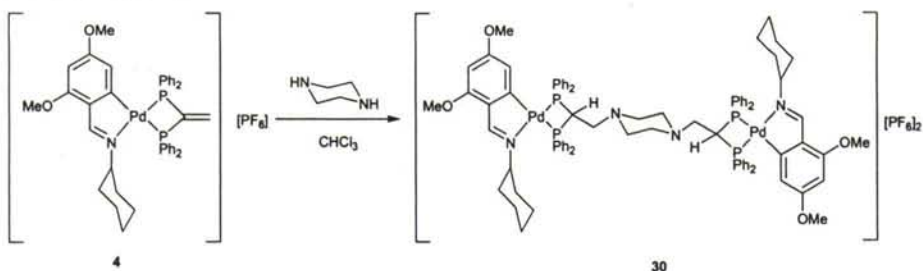
• $[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})\text{COOH-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (29)



Se disuelven las cantidades indicadas en la tabla inferior de complejo **4** y (\pm)- α -alanina (compuesto **28**) ó (\pm)- α -metionina (compuesto **29**) en 8 mL de una mezcla acetona:agua 5:3. Se añade carbonato sódico (cantidad catalítica) y se agita durante 24 horas, observándose que la disolución inicialmente amarilla cambia a un color amarillo pálido. Se añade agua hasta la precipitación completa del producto, que se filtra, se lava con agua ($2 \times 2 \text{ mL}$) y se aísla el producto como un sólido blanco, que se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

	Rendimiento	Compuesto 4	Compuesto dicarbonílico
28	73%	0,020 g (0,022 mmol)	4,0 mg (0,045 mmol)
29	48%	0,020 g (0,022 mmol)	6,6 mg (0,044 mmol)

- $[[\text{Pd}\{2,4-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{NCy-C6,N}\}]_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2)_2\text{-P,P,P',P'}][\text{PF}_6]_2$ (30)

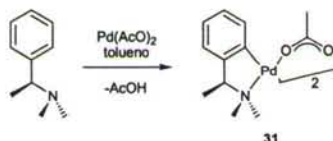


Se disuelven 0,050 g (0,056 mmol) del complejo **4** y 2,4 mg (0,028 mmol) de piperazina en ca. 3 mL de cloroformo anhidro, se desoxigena la disolución con argón y se agita 20 horas, al cabo de las cuales aparece un sólido en suspensión. Se filtra, separándose el compuesto **30** como un sólido blanco, que se lava con cloroformo (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. Dicho sólido es poco soluble en disolventes como cloroformo o diclorometano, pero soluble en dimetilsulfóxido.

Rendimiento: 88%.

2.2.3.2. Compuestos derivados del ligando (S)-PhCH(Me)NMe₂

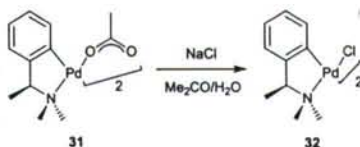
- $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C2,N}\}(\mu\text{-OAc})_2]$ (31)



En un tubo Schlenk se suspenden 0,149 g (1,00 mmol) de (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina y 0,224 g (1,00 mmol) de acetato de paladio(II) en 15 mL de tolueno anhidro. La mezcla de reacción, inicialmente de color naranja, se calienta a 60°C durante 15 horas, bajo atmósfera de argón, adquiriendo un color amarillo brillante. La disolución se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra a través de celita y se evapora el disolvente a presión reducida. El aceite resultante se redisuelve en diclorometano y la posterior adición de hexano provoca la aparición de un precipitado amarillo, que se filtra, se lava con hexano (2 x 2 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 90%.

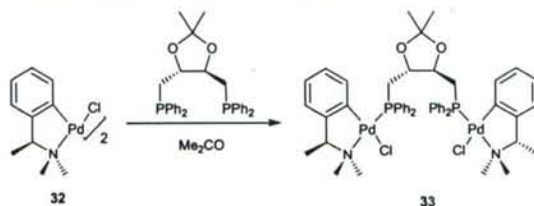
• $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C}_2\text{N}\}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**32**)



Sobre una disolución de 0,200 g (0,320 mmol) de complejo **31** en 10 mL de acetona se añade lentamente una disolución acuosa de cloruro sódico 10^{-2} M hasta completar un volumen de 20 mL. A medida que se va añadiendo la disolución se observa la aparición de un precipitado amarillo. La suspensión se agita dos horas y se filtra, aislándose un sólido amarillo pálido que se lava con agua (2×2 mL) y se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

Rendimiento: 89%.

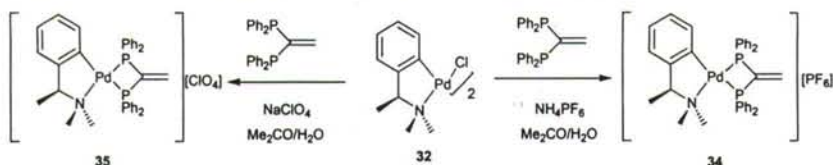
• $[\{\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C}_2\text{N}\}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-}(R,R)\text{-DIOP})]$ (**33**)



Se disuelven 0,025 g (0,043 mmol) de complejo **32** en 10 mL de acetona y se añaden, lentamente, 0,021 g (0,043 mmol) de (R,R) -DIOP. La disolución cambia instantáneamente de color, de amarillo a amarillo pálido, y a los 30 min precipita un sólido blanco. Se agita durante 1,5 h más, se filtra el sólido, se lava con acetona a 4°C (2×2 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 56%.

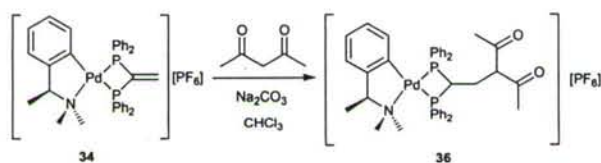
- $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C}_2\text{N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**34**)
- $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C}_2\text{N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2\text{-P,P'}\}][\text{ClO}_4]$ (**35**)



Se suspenden 0,1 g (0,172 mmol) de complejo **32** en 10 mL de acetona y se añaden lentamente y bajo agitación 0,137 g (0,345 mmol) de vdpp. La suspensión se aclara instantáneamente, originándose una disolución de color amarillo pálido. Se agita durante 30 minutos y se añade un exceso de hexafluorofosfato amónico (compuesto **34**) o perclorato sódico (compuesto **35**), sales que se mantienen en suspensión. Se añaden unas gotas de agua, hasta la disolución total de la sal, y a los 5 min de agitación precipita un sólido blanco. Se agita durante 30 min más y se añaden 10 mL de agua. Se filtra el sólido, se lava con agua (2 × 3 mL) y se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

Rendimiento: **34**, 95%; **35**, 98%.

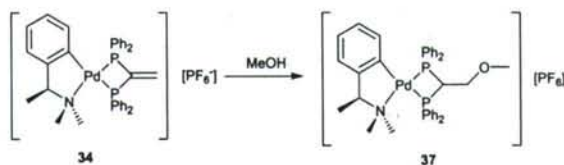
- $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C}_2\text{N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})_2\text{-P,P'}\}][\text{PF}_6]$ (**36**)



En un balón Schlenk se disuelven 0,025 g (0,031 mmol) del complejo **34** y 7 μL (0,062 mmol) de 2,4-pentanonona en 10 mL de cloroformo seco. También se añade carbonato sódico anhidro en cantidad catalítica, el cual se mantiene en suspensión. Se calienta en atmósfera de argón a 45°C durante 16 horas, y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtra la disolución para separar el carbonato sódico, y se evapora el disolvente a presión reducida, dando lugar a un aceite que se tritura con éter. Se obtiene un sólido de color amarillo que se separa por filtración, se lava con éter frío (2 × 0,5 mL) con objeto de eliminar el exceso de reactivo dicarbonílico y se seca a vacío.

Rendimiento: 79%.

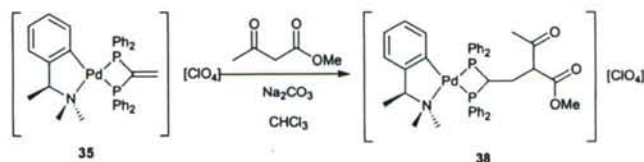
• $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2\text{-C}_2\text{N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{OMe-}P,P'\}][\text{PF}_6]$ (**37**)



Se suspenden 0,025 g (0,028 mmol) del complejo **34** en 10 mL de metanol, que actúa simultáneamente como reactivo en exceso y como disolvente. Se calienta la suspensión a 45°C durante 3 horas, observándose que, después de los primeros 15 minutos de calefacción, la suspensión se aclara. Se deja enfriar la disolución a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se trata con una mezcla éter: hexano 1:1. Se obtiene un sólido blanco, que se filtra, se lava con hexano (2 × 0,5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 81%.

• $[\text{Pd}\{(\text{S})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})_2\text{-C}_2\text{N}\}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{COOMe-}P,P')\}][\text{ClO}_4]$ (**38**)

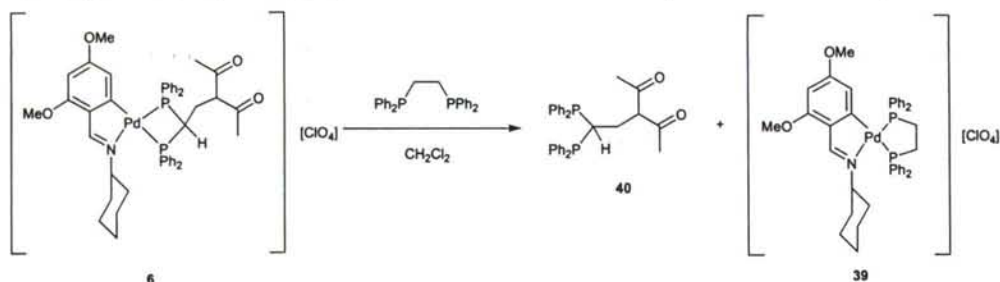


El compuesto se prepara por un procedimiento similar al utilizado en la síntesis del compuesto **36**, empleando en este caso 0,025 g (0,031 mmol) de complejo **35** y 7 μL (0,062 mmol) de acetoacetato de metilo, así como un tiempo de reacción de 3 días. El producto final se obtiene como un sólido de color amarillo.

Rendimiento: 84%.

2.2.3.3. Reacciones de intercambio de fosfina

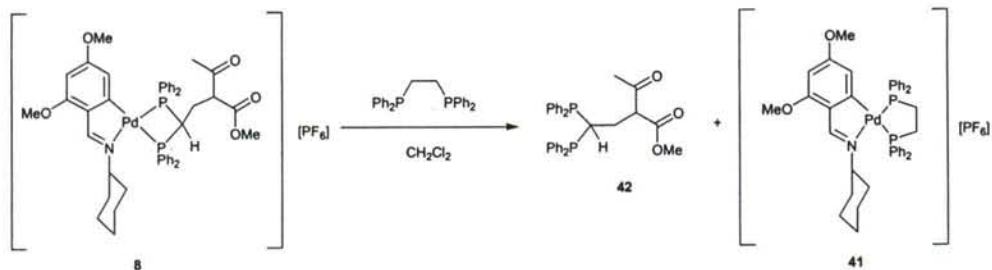
• $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})_2$ (40)



A una disolución de 0,062 mg (0,065 mmol) de compuesto **6** en 10 mL de diclorometano se le añaden 0,026 mg (0,065 mmol) de dppe y la disolución resultante se agita durante 16 h, se filtra y se comprueba por RMN de ^{31}P que el intercambio de ligandos fosfina ha tenido lugar. A continuación, la disolución se concentra y se separan ambos productos mediante cromatografía a través de una columna de alúmina, empleando como eluyente diclorometano, que se va polarizando gradualmente por adición de metanol, desde un 0% hasta un 1%. La primera fracción, incolora, resulta ser el compuesto **40**. Posteriormente se recoge una segunda fracción, de color amarillo, que resulta ser el compuesto **39**. A la fracción que contiene el compuesto deseado se le elimina el disolvente a presión reducida y se seca en la línea de vacío. El compuesto se obtiene como un aceite incoloro estable al aire.

Rendimiento: 88%.

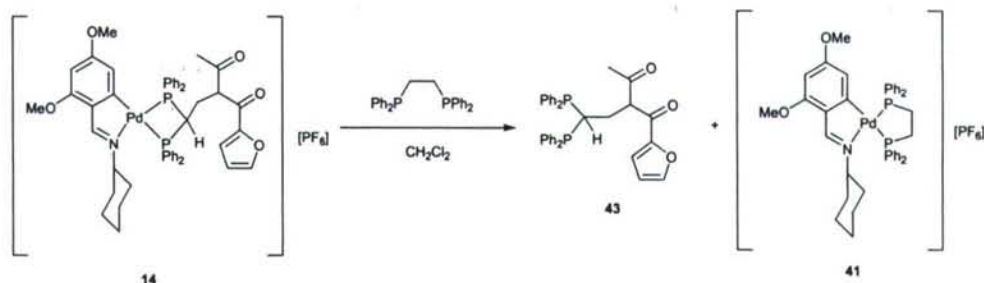
• $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{COOMe})$ (42)



Se prepara de manera análoga al compuesto **40**, pero empleando 40 mg (0,040 mmol) de compuesto **8** y 0,016 mg (0,040 mmol) de dppe. El compuesto se obtiene como un aceite incoloro estable al aire.

Rendimiento: 74%.

• $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}(2\text{-OC}_6\text{H}_3)$ (43)

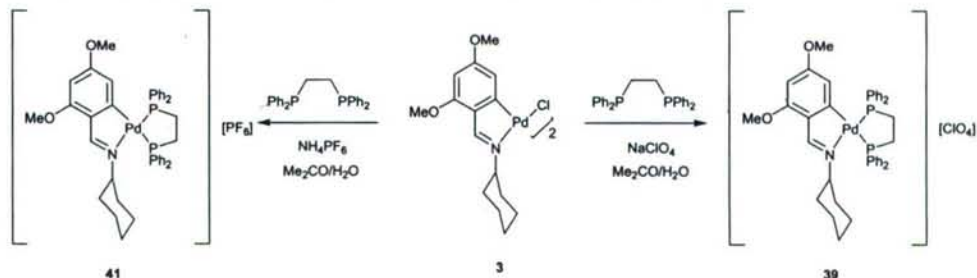


Se prepara de manera análoga al compuesto **40**, pero empleando 40 mg (0,038 mmol) de compuesto **14** y 0,015 mg (0,038 mmol) de dppe. El compuesto se obtiene como un aceite incoloro estable al aire.

Rendimiento: 81%.

• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C}_6\text{N}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P}\}][\text{ClO}_4]$ (39)

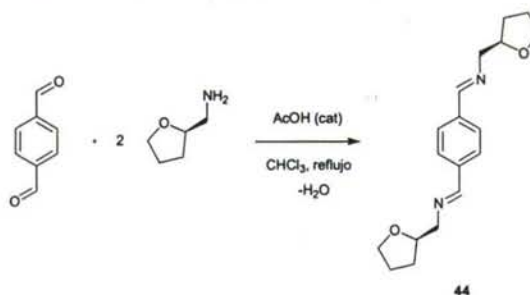
• $[\text{Pd}\{2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C(H)=NCy-C}_6\text{N}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P}\}][\text{PF}_6]$ (41)



Se suspenden 0,030 g (0,039 mmol) de compuesto **3** en 10 mL de acetona y se añaden 9,4 mg (0,077 mmol) de perclorato sódico (compuesto **39**) ó 12,5 mg (0,077 mmol) hexafluorofosfato amónico (compuesto **41**). Se agita durante 15 min y se agregan 0,030 g (0,077 mmol) de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), tras lo cual la suspensión se aclara casi completamente. Se añaden unas gotas de agua para conseguir la disolución total del perclorato sódico o hexafluorofosfato amónico y se agita 30 min. A continuación se añaden 10 mL de agua, apareciendo un precipitado blanco, que se filtra, se lava con agua (2 × 1 mL) y se seca a vacío sobre cloruro cálcico anhidro.

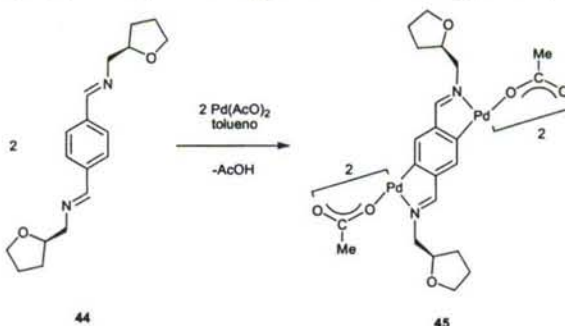
Rendimientos: **39**, 76%; **41**, 60%.

2.2.3.4. Compuestos derivados del ligando (44)

• (R,R)-1,4-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₄ (44)

Se disuelven 0,200 g (1,48 mmol) de tereftalaldehído y 0,330 g (3,26 mmol) de (*R*)-tetrahydrofurfurilamina en 50 mL de cloroformo, se añaden unas gotas de ácido acético glacial, que actúa como catalizador, y la disolución se refluje durante 10 horas en un Dean-Stark modificado, para eliminar el agua del medio de reacción. En el transcurso de la reacción, la disolución inicialmente incolora adquiere un color amarillo. Al cabo, se deja enfriar a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida y se seca el producto en línea de vacío, obteniéndose como un aceite amarillo.

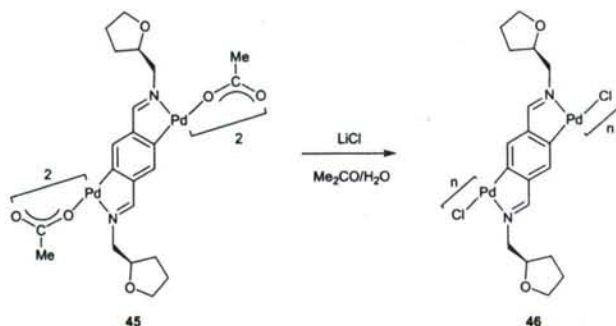
Rendimiento: 99%.

• (R,R,R,R)-[Pd₂{1,4-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂,N-C₅,N}(μ-OAc)₂]₂ (45)

En un tubo Schlenk se suspenden 0,150 g (0,500 mmol) de ligando **44** y 0,224 g (1,00 mmol) de acetato de paladio(II) en 15 mL de tolueno anhidro. La suspensión, inicialmente de color naranja, se agita a temperatura ambiente, y a las 2 horas adquiere color rojo. Se completan 16 horas de agitación, se concentra hasta un volumen de ca. 5 mL, se deja sedimentar y se aísla un sólido naranja por filtración, que se seca a vacío.

Rendimiento: 49%.

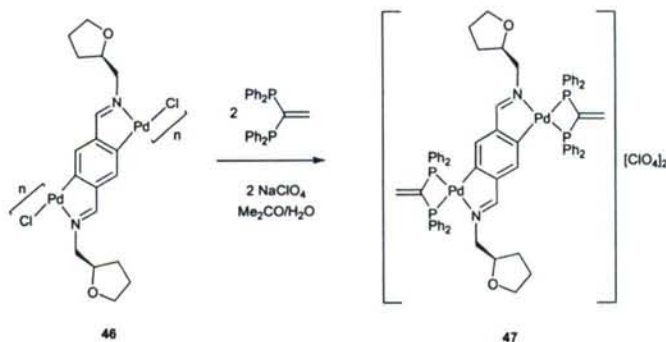
• $(R,R,R,R)\text{-[Pd}_2\{1,4\text{-[C(H)=NCH}_2(2'\text{-C}_4\text{H}_7\text{O})\text{]}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-C2,N-C5,N}\}(\mu\text{-Cl)}_2\text{]}_n$ (**46**)



A una suspensión de 0,100 g (0,159 mmol) de compuesto **45** en 10 mL de acetona se le añaden 0,013 g (0,318 mmol) de cloruro de litio y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 h, observándose que la suspensión, inicialmente naranja, adquiere color amarillo. Se añade agua hasta completar 25 mL, se agita durante 2 horas y se filtra el precipitado, que se lava con agua (2×1 mL), éter a 4°C (2×1 mL) y se seca a vacío. Se obtiene el producto como un sólido amarillo.

Rendimiento: 87%.

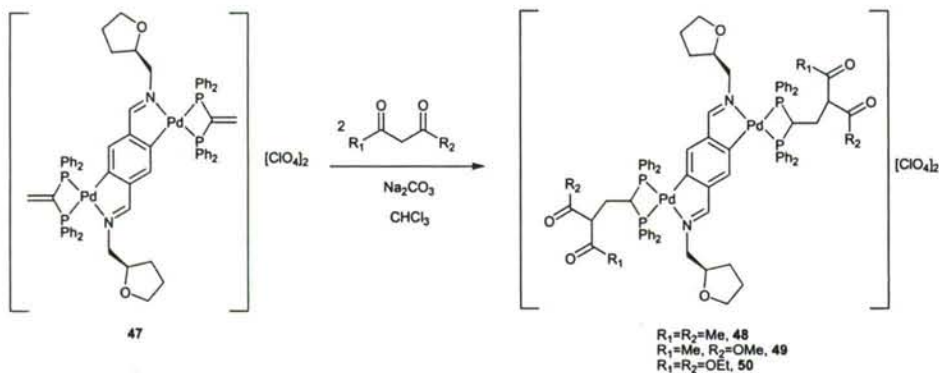
• $(R,R,R,R)\text{-[Pd}_2\{1,4\text{-[C(H)=NCH}_2(2'\text{-C}_4\text{H}_7\text{O})\text{]}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-C2,N-C5,N}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C=CH}_2\text{-P,P}\}_2\text{][ClO}_4\text{]}_2$ (**47**)



A una suspensión de 0,030 g (0,051 mmol) del complejo con ligandos cloro puente **46** en 5 mL de acetona se le añaden 0,041 g (0,102 mmol) de vdpp y se agita la mezcla de reacción durante 1 h, obteniéndose una suspensión amarilla. A continuación se agregan 0,017 g (0,103 mmol) de perclorato sódico, observándose que la suspensión se aclara al poco tiempo; se agita durante 2 horas a temperatura ambiente y se añade agua hasta completar 15 mL para precipitar el producto. Se agita 2 horas más, se filtra el precipitado, se lava con agua (2×1 mL) y éter a 4°C (2×1 mL) y se seca a vacío, obteniéndose el producto como un sólido amarillo.

Rendimiento: 82%.

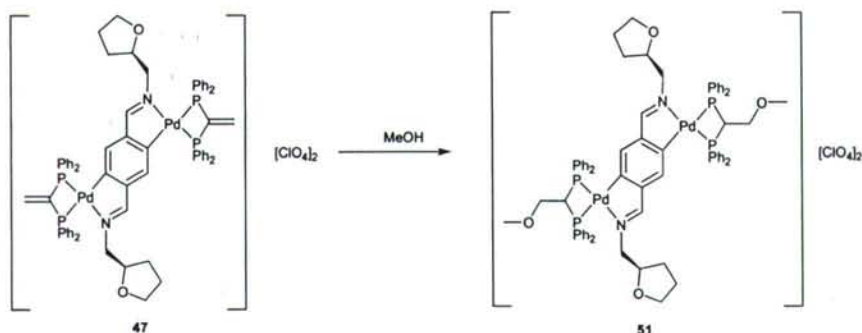
- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,4-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C5,N} {(Ph₂P)₂CHCH₂CH(COMe)₂-P,P'}₂][ClO₄]₂ (**48**)
- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,4-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C5,N} {(Ph₂P)₂CHCH₂CH(COMe)(COOMe)-P,P'}₂][ClO₄]₂ (**49**)
- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,4-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C5,N} {(Ph₂P)₂CHCH₂CH(COOEt)₂-P,P'}₂][ClO₄]₂ (**50**)



En un tubo Schlenk se disuelven las cantidades indicadas en la tabla inferior de complejo **47** y de 2,4-pentanodiona, acetoacetato de metilo o malonato de dietilo, en 5 mL de cloroformo anhidro y se añade carbonato sódico en cantidad catalítica. La mezcla de reacción se calienta a 50°C durante 16 horas bajo atmósfera de argón, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra para eliminar el carbonato sódico de la disolución. Se elimina el disolvente a presión reducida y se obtiene un aceite amarillo, que se trata con éter y se somete a un baño de ultrasonidos durante 5 min, obteniéndose un sólido amarillo, que se filtra, se lava con éter a 4°C (2 × 1 mL) y se seca a vacío.

	Rendimiento	Compuesto 47	Compuesto dicarbonílico
48	85%	0,030 g (0,020mmol)	8μL (0,080 mmol)
49	94%	0,030 g (0,020mmol)	7μL (0,080 mmol)
50	79%	0,030 g (0,020mmol)	31μL (0,200 mmol)

- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,4-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂,N-C₅,N}[(Ph₂P)₂CHCH₂OMe-*P,P'*]₂][ClO₄]₂ (**51**)

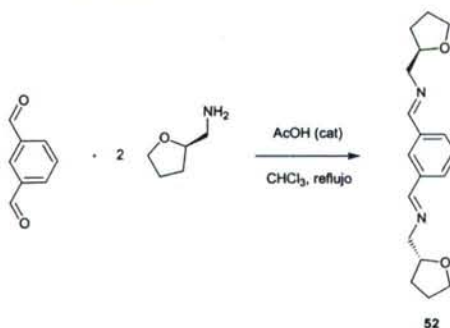


Se suspenden 0,030 g (0,020 mmol) del complejo **47** en 5 mL de metanol. Tras agitar durante 20 h a temperatura ambiente, se observa que se ha producido la disolución. Se evapora el metanol a presión reducida y se obtiene un aceite, que se trata con éter en un baño de ultrasonidos durante 5 min, obteniéndose un sólido amarillo, que se filtra, se lava con éter a 4°C (2 × 1 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 82%.

2.2.3.5. Compuestos derivados del ligando (**52**)

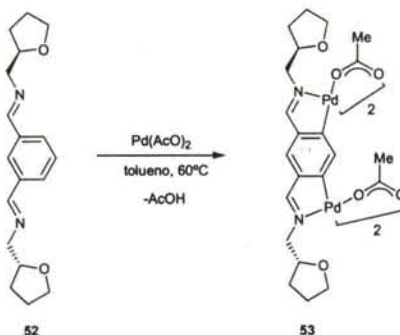
- (R,R) -1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₄ (**52**)



Se disuelven 0,200 g (1,48 mmol) de isoftaldehído y 0,330 g (3,26 mmol) de (*R*)-tetrahidrofurfurilamina en 50 mL de cloroformo, se añaden unas gotas de ácido acético glacial, que actúa como catalizador, y la disolución se refluxe durante 10 horas en un Dean-Stark modificado, para poder eliminar el agua del medio de reacción. En el transcurso de la reacción, la disolución inicialmente incolora adquiere un color amarillo. Al cabo, se deja enfriar a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida y se seca el producto en línea de vacío, obteniéndose como un aceite amarillo.

Rendimiento: 99%.

• (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C4,N'}(μ-OAc)₂]₂ (**53**)

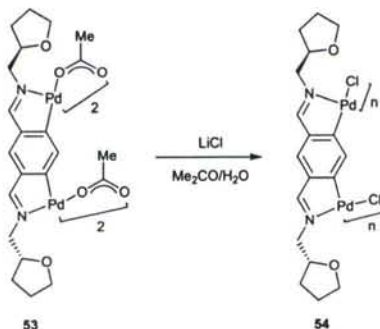


En un tubo Schlenk se suspenden 0,150 g (0,500 mmol) de ligando **52** y 0,224 g (1,00 mmol) de acetato de paladio(II) en 15 mL de tolueno anhidro. La suspensión, inicialmente de color naranja, se calienta a 60°C bajo atmósfera de argón y a las 4 horas de calefacción adquiere un color verdoso. Se deja enfriar a temperatura ambiente y, al sedimentar, se observa un precipitado de color naranja y una disolución sobrenadante de color verde. Se aísla el sólido por filtración, se lava con tolueno a 4°C (2 × 1 mL) y se seca a vacío. De esta manera se aísla una primera fracción del producto deseado como un sólido de color naranja.

El filtrado se evapora a sequedad, se redisuelve en ca. 3 mL de diclorometano y se cromatografía a través de una columna de silica gel, utilizando como eluyente diclorometano, que se va polarizando gradualmente por adición de metanol desde el 0% hasta el 5%. Una primera fracción, de color amarillo, resulta ser el producto parcialmente hidrolizado, por lo que se descarta. A continuación eluye una segunda banda, de color naranja, que se recoge, se concentra hasta ca. 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano. El precipitado se filtra y se seca a vacío, aislándose de esta manera una segunda fracción del producto deseado.

Rendimiento: 46%.

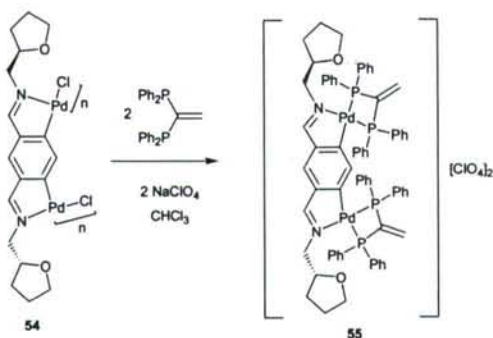
• (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C4,N'}(μ-Cl)₂]_n (**54**)



Se prepara de manera análoga al compuesto **46**, pero empleando 0,075 g (0,12 mmol) de compuesto **53** y 0,010 g (0,240 mmol) de cloruro de litio. El compuesto se obtiene como un sólido amarillo.

Rendimiento: 82%.

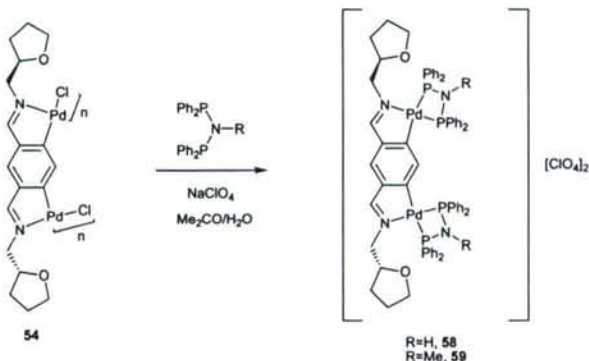
- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂N-C₄N}{(Ph₂P)₂C=CH₂-P,P'}₂][ClO₄]₂ (55)



A una disolución de 0,057 mg (0,097 mmol) de complejo con ligandos cloro puente **54** en 10 mL de cloroformo anhidro, se añaden, bajo atmósfera de argón, 0,078 g (0,196 mmol) de bis(difenilfosfino)etano, vdpp, y 0,024 g (0,196 mmol) de perclorato sódico. Se agita durante 6 h, observándose la aparición de una pequeña cantidad de un precipitado negro, se filtra la disolución, se evapora el disolvente a presión reducida y se obtiene un aceite, que se trata con éter y se somete a un baño de ultrasonidos durante 5 min. Se obtiene un sólido amarillo, que se filtra, se lava con éter a 4°C (2 × 1 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 65%.

- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂N-C₄N}{(Ph₂P)₂NH-P,P'}₂][ClO₄]₂ (58)
- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂N-C₄N}{(Ph₂P)₂NMe-P,P'}₂][ClO₄]₂ (59)

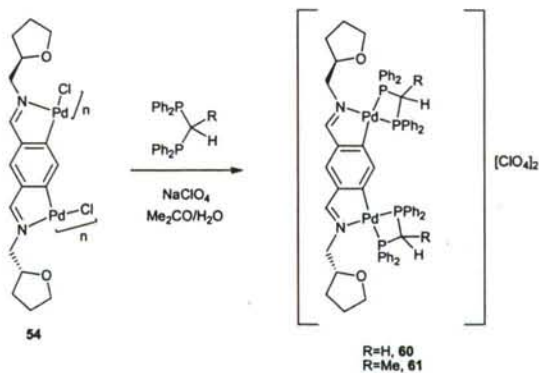


A una suspensión de **54** en 5 mL de acetona se le añaden las cantidades indicadas en la tabla inferior de *N,N*-bis(difenilfosfino)amina (compuesto **58**) o bis(difenilfosfino)metilamina (compuesto **59**) y se agita durante 1 h, observándose que la suspensión se aclara completamente. A continuación se añaden 9 mg (0,068 mmol) de perclorato sódico, se agita durante 1 hora más, se añade agua hasta completar 15 mL y precipita un sólido amarillo, que se filtra, se lava con éter frío (2 × 1 mL) y se seca a vacío, obteniéndose el producto con los rendimientos incluidos en la tabla que sigue.

	Rendimiento	Compuesto 54	Difosfina
58	81%	0,020 g (0,034 mmol)	0,026 g (0,068 mmol)
59	88%	0,020 g (0,034 mmol)	0,028 g (0,068 mmol)

• (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂,N-C₄,N}[(Ph₂P)₂CH₂-P,P']₂][ClO₄]₂ (**60**)

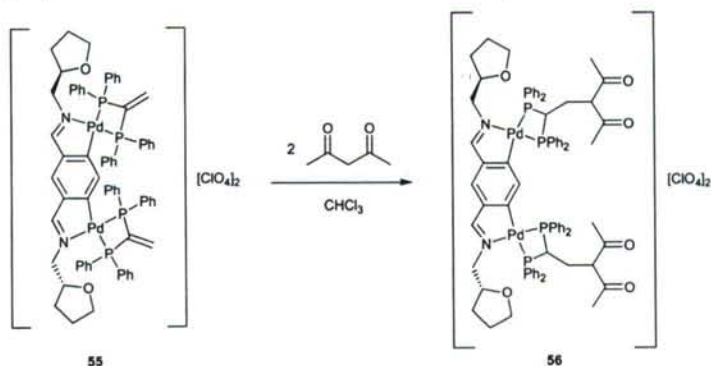
• (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C₂,N-C₄,N}[(Ph₂P)₂CHMe-P,P']₂][ClO₄]₂ (**61**)



Se preparan análogamente al compuesto **58**, empleando las cantidades indicadas en la tabla inferior de **54** y de bis(difenilfosfino)metano (compuesto **60**) ó 1,1-bis(difenilfosfino)etano (compuesto **61**). El compuesto se obtiene como un sólido amarillo, con los rendimientos indicados en la tabla.

	Rendimiento	Compuesto 54	Difosfina
60	89%	0,020 g (0,034 mmol)	0,027 g (0,068 mmol)
61	81%	0,020 g (0,034 mmol)	0,027 g (0,068 mmol)

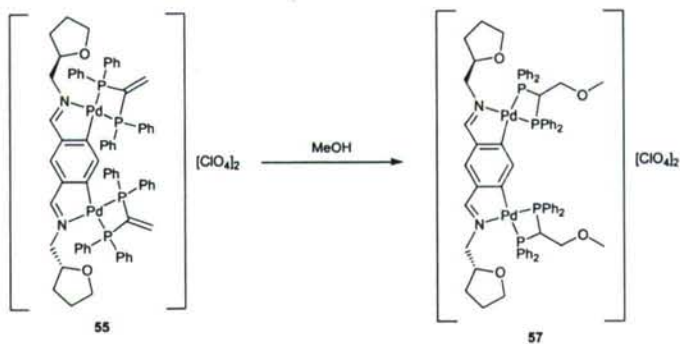
- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C4,N}[(Ph₂P)₂CHCH₂CH(COMe)₂-P,P']₂][ClO₄]₂ (**56**)



Se prepara de una forma análoga al compuesto **48**, empleando 0,030 g (0,020 mmol) del complejo **47** y 8 μ L (0,08 mmol) de 2,4-pentanodiona, obteniéndose el producto como un sólido amarillo.

Rendimiento: 84%.

- (R,R,R,R) -[Pd₂{1,3-[C(H)=NCH₂(2'-C₄H₇O)]₂C₆H₂-C2,N-C4,N}[(Ph₂P)₂CHCH₂OMe-P,P']₂][ClO₄]₂ (**57**)

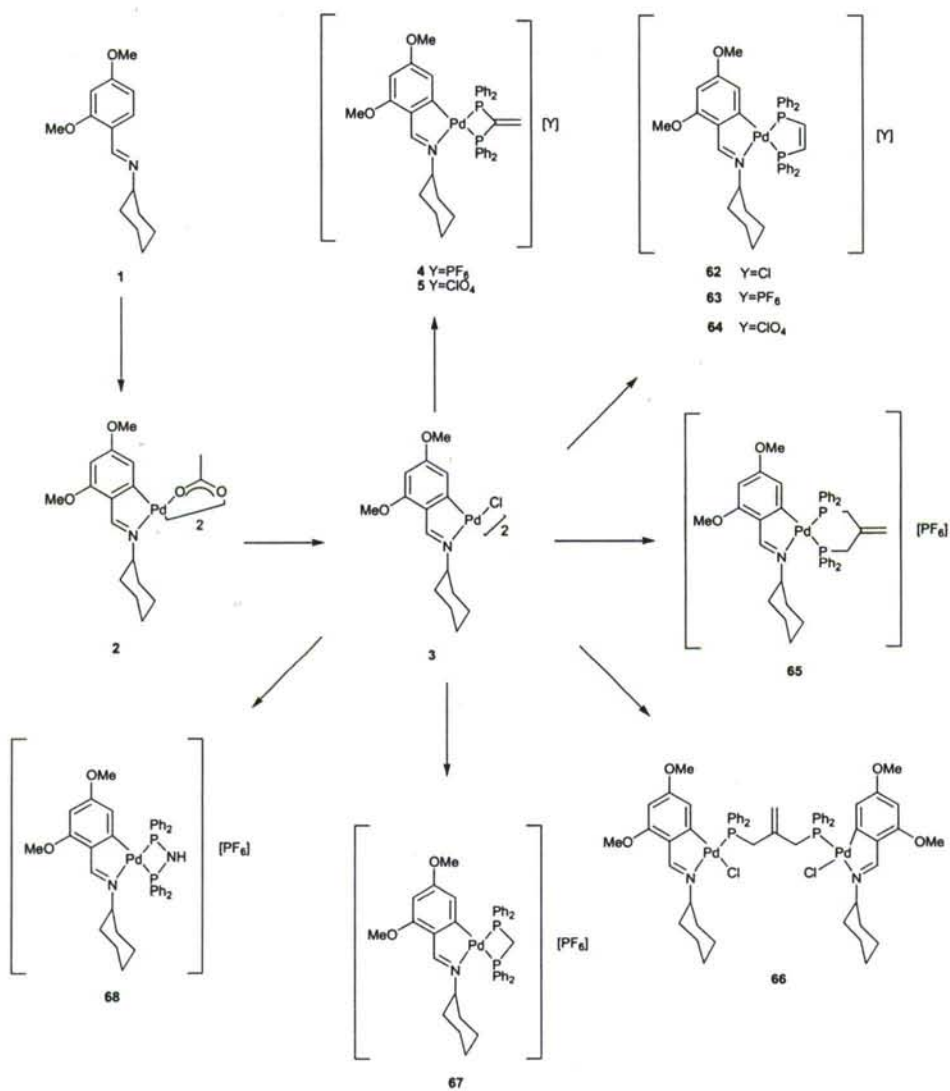


Se prepara de forma análoga al compuesto **51**, empleando 0,030 g (0,020 mmol) del complejo **55**; el producto se obtiene como un sólido amarillo.

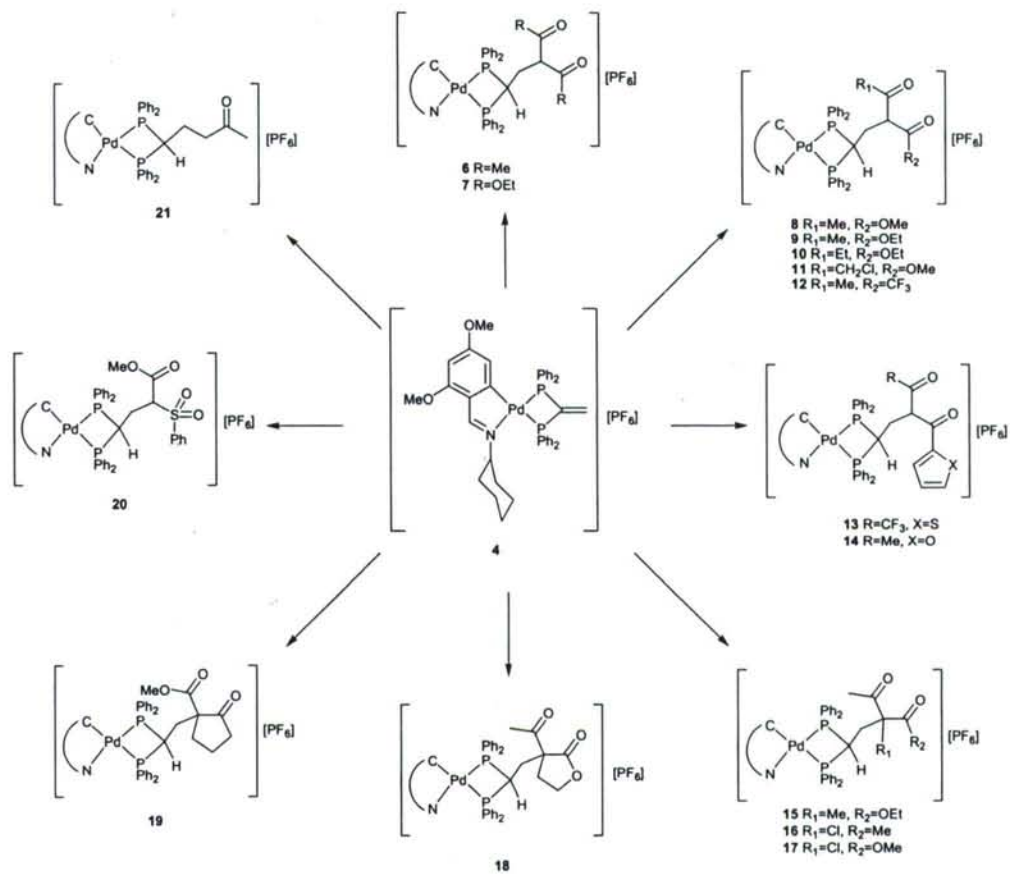
Rendimiento: 79%.

2.2.4. ESQUEMAS DE REACCIÓN

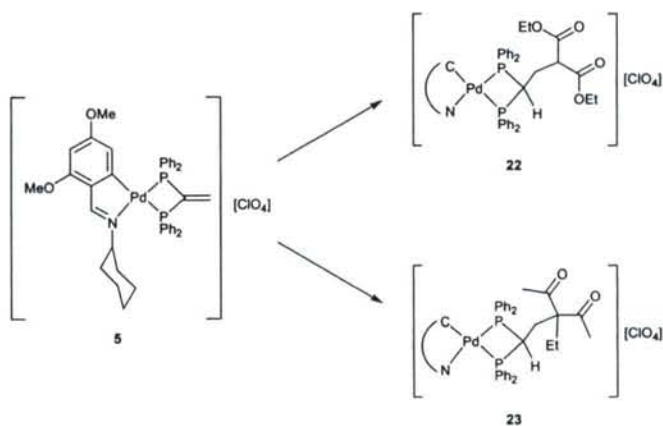
ESQUEMA 1



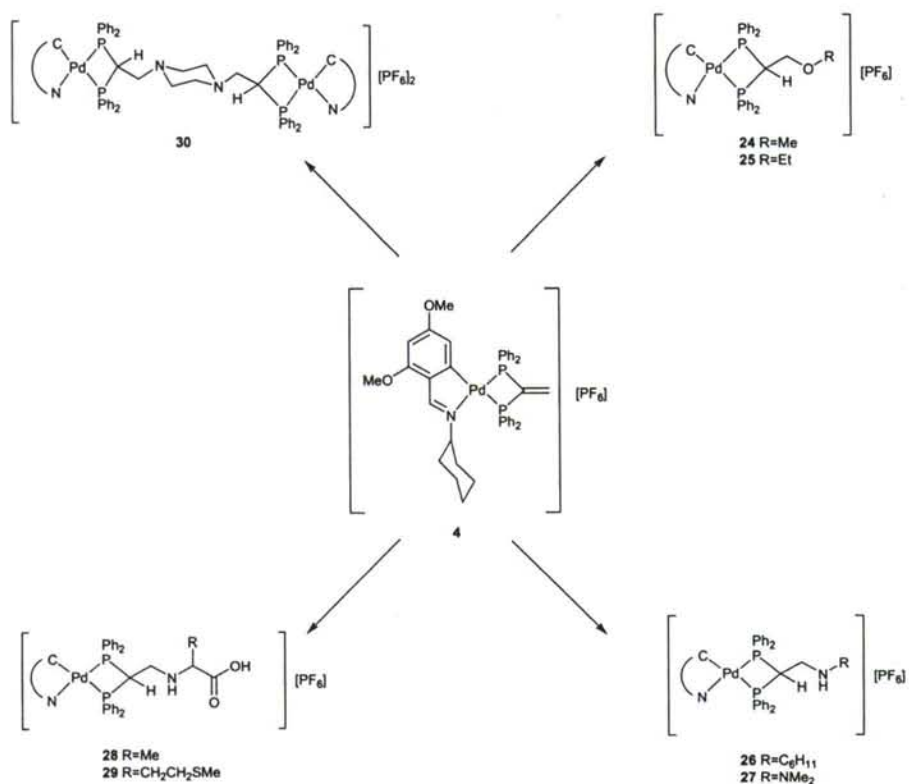
ESQUEMA 2



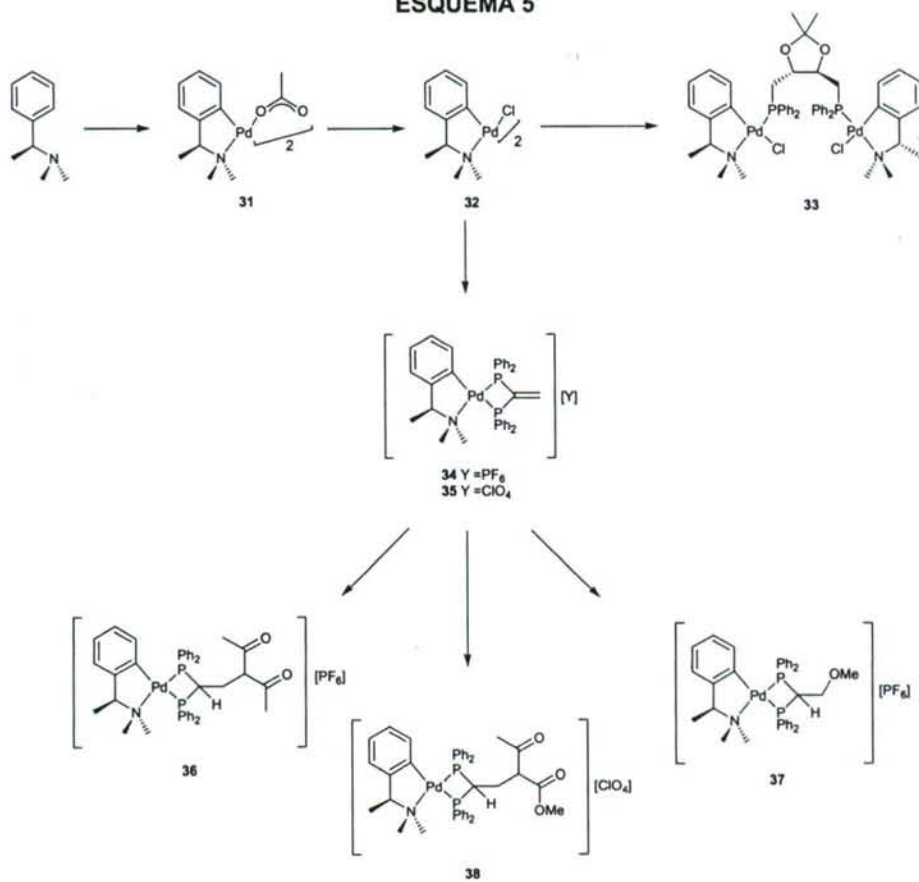
ESQUEMA 3



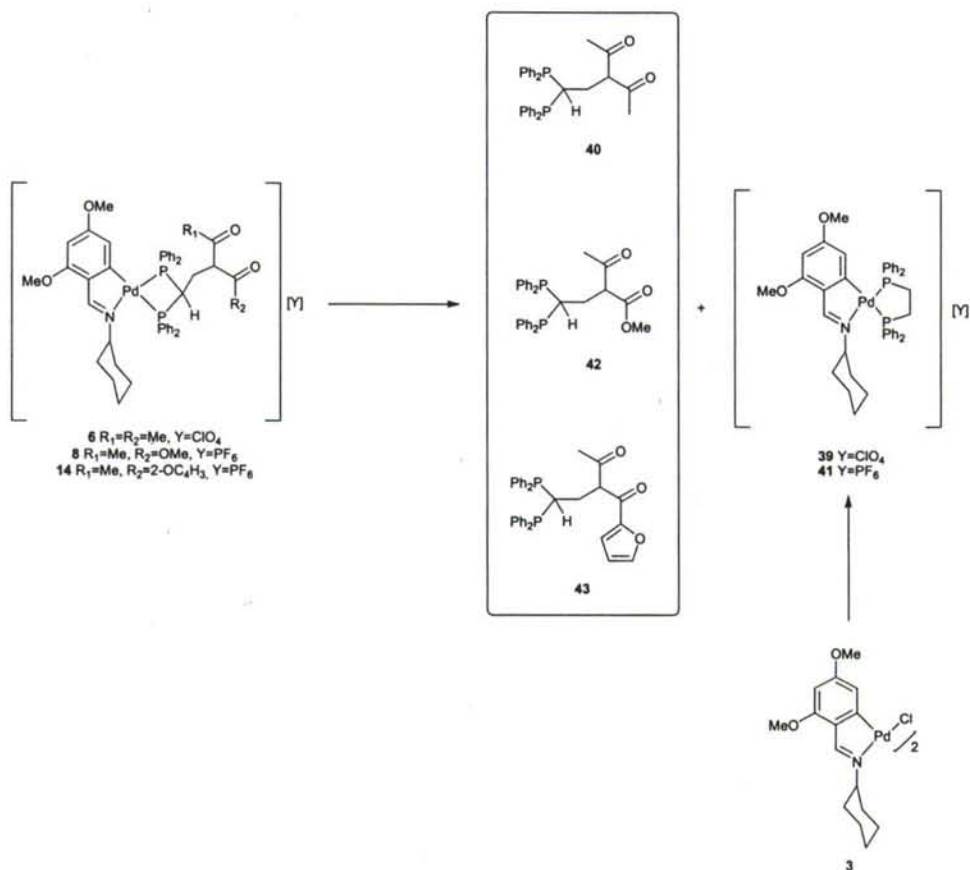
ESQUEMA 4



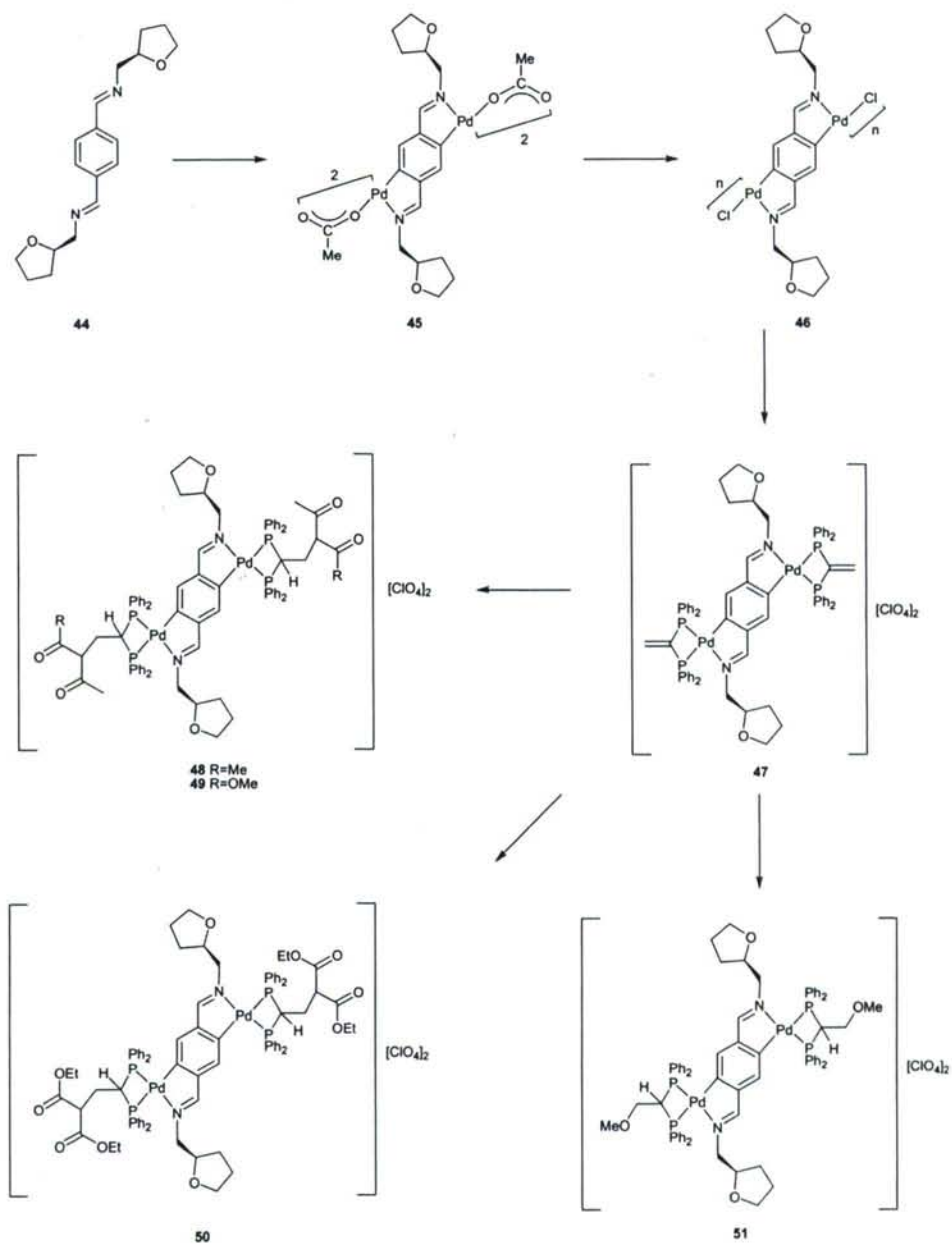
ESQUEMA 5



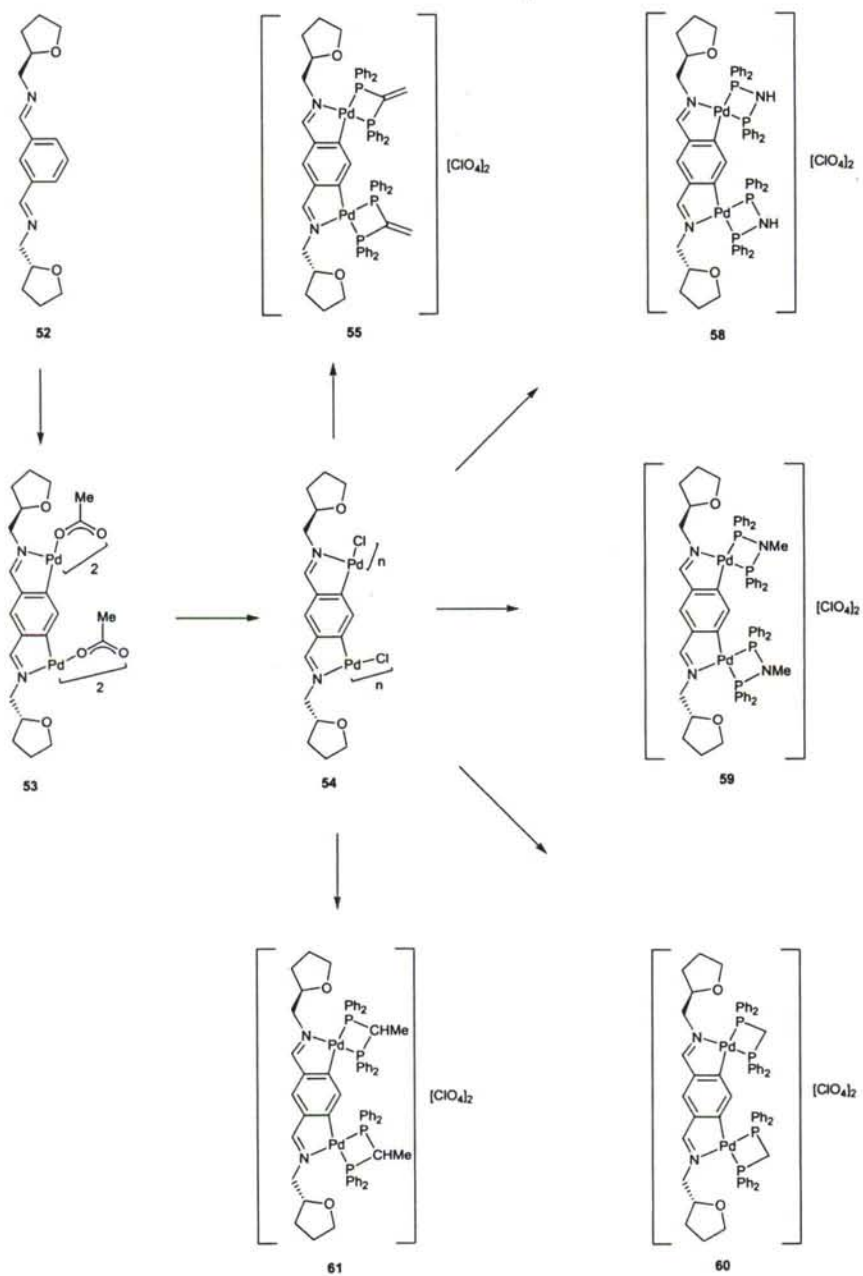
ESQUEMA 6



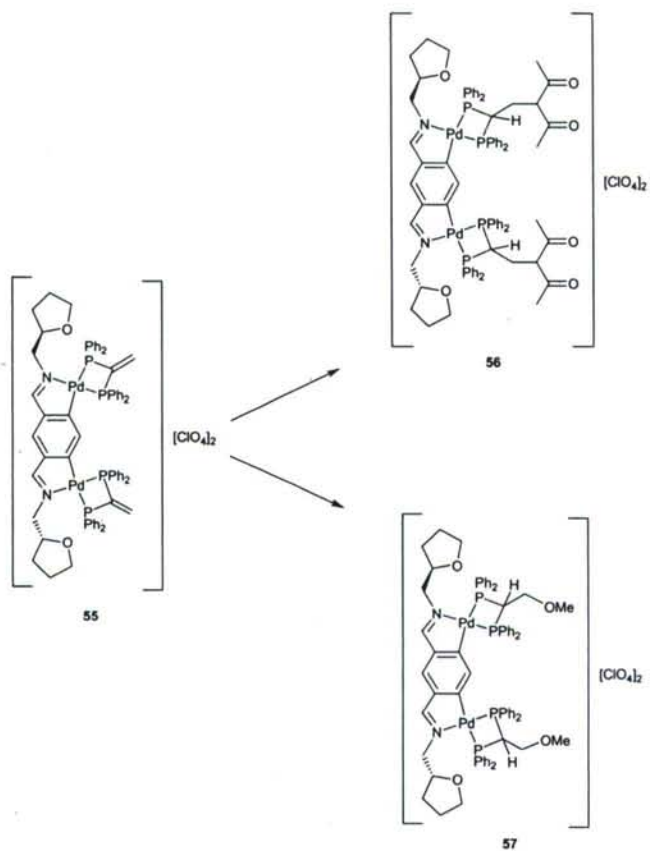
ESQUEMA 7



ESQUEMA 8



ESQUEMA 9



2.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.3.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Este apartado describe el uso de las diferentes técnicas disponibles para la caracterización y la elucidación estructural de los compuestos objeto de estudio, aclarando qué información se extrae de cada una de ellas y discutiendo aquellas conclusiones generales aplicables a la totalidad o a gran parte de las especies con el objeto de no tener que incidir de manera reiterativa en ellas en el apartado siguiente de la discusión, en el que se llevará a cabo el estudio pormenorizado de las características más específicas de cada compuesto o grupo de compuestos.

2.3.1.1. Espectrometría de masas

El uso de la espectrometría de masas mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos seguido de detección de los iones positivos (FAB+) es relativamente común en química organometálica, suministrando información sobre la composición y estructura de este tipo de compuestos. Sin embargo, no es una técnica que se aplique de manera habitual a compuestos ciclotometalados. Aún así, en el presente caso se han podido obtener espectros de masas satisfactorios de la mayor parte de los compuestos, resultando ser una valiosa técnica de caracterización de los mismos.

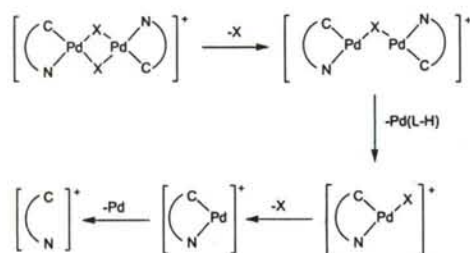
La determinación estructural se ha llevado a cabo sobre la base de la observación de las señales tanto de los iones moleculares ó pseudomoleculares como de otros fragmentos característicos producidos en la ruptura de las moléculas. Este estudio se ve favorecido por el hecho de que las señales de los iones que contienen al átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones isotópicos que cubren aproximadamente un intervalo m/z de 10 uma/e, debido a la presencia de los numerosos isótopos de este elemento: de hecho, el isótopo más abundante, ^{106}Pd , supone sólo un 27,3%, y además existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa superior al 10%.¹²⁹ Igualmente, la comparación de estos patrones isotópicos experimentales, en la relación de intensidades y en la posición, con los obtenidos mediante simulación a partir de las fórmulas propuestas, permite corroborar la asignación de los picos y, por consiguiente, la obtención de los compuestos esperados.

Los datos obtenidos de los espectros de masas de los diversos compuestos se recogen en las **tablas 2-8**, en las cuales se exponen, para cada compuesto, las señales más características, su intensidad porcentual respecto al pico base (% BPI) y el ión, par iónico o fragmento al que se asigna cada señal. La comparación de los resultados obtenidos para complejos de estructura similar permite establecer, en ocasiones, una secuencia de ruptura común para los compuestos.¹³⁰

¹²⁹ "Handbook of Chemistry and Physics", 84ª Ed., D.R. Lide (Ed.), CRC Press, Florida, 2003.

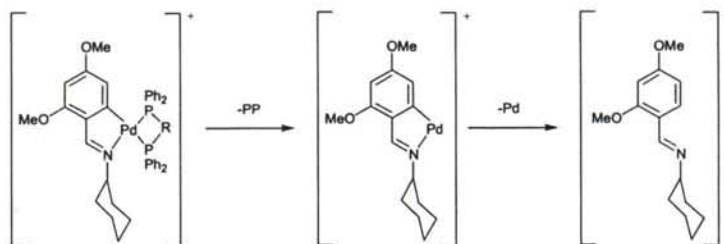
¹³⁰ L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta* 1997, 254, 49.

Así, en el caso de los complejos ciclotmetalados con ligandos acetato y cloro puente **2**, **3**, **31** y **32**, derivados de ligandos bidentados [C,N], se puede sugerir una probable secuencia de ruptura, si bien hay que mencionar que no siempre se llegan a observar todos los fragmentos de la secuencia; en particular para algunos casos en los que también el propio ligando se fragmenta con facilidad, como es el caso concreto de los derivados del ligando **1**, que fragmenta por ruptura de los enlaces C-OMe. Tal como se indica en el esquema que sigue, se observa que los iones moleculares de los complejos ciclotmetalados dimeros con ligandos acetato o cloro puente pierden, en primer lugar, uno de los ligandos puente. Posteriormente, se produce la pérdida de un fragmento ciclotmetalado; a continuación se desprende el otro ligando puente, y, finalmente, el átomo de paladio.



X, ligando acetato o cloro; (L-H), ligando desprotonado

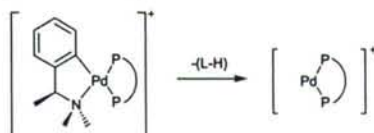
Por su parte, en la mayoría de los espectros de los compuestos ciclotmetalados mononucleares con ligandos difosfina quelato derivados del ligando **1** se puede observar el patrón de señales del catión complejo, $[M]^+$. La vía de fragmentación de estos compuestos parece consistir en la pérdida del ligando fosfina debido a la ruptura de los enlaces Pd-P, tras la que se produce la ruptura del anillo ciclotmetalado por pérdida del átomo de paladio:



PP, ligando difosfina

Además, en ciertas fosfinas funcionalizadas se produce la pérdida de fragmentos característicos, como pueden ser CF_3CO (compuestos **12** y **13**) ó HCl (compuestos **11**, **16** y **17**).

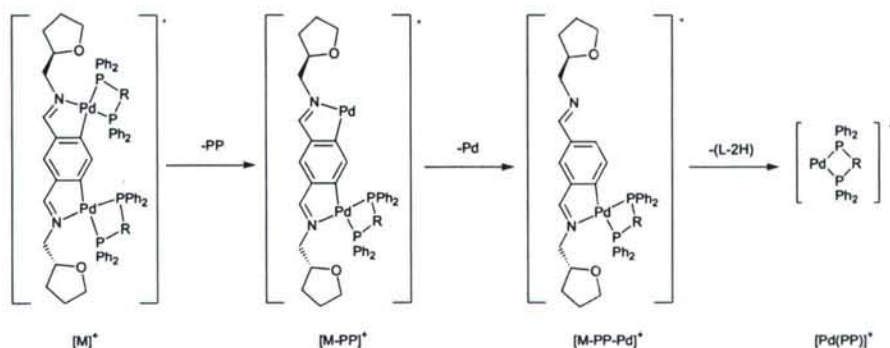
En los derivados del ligando amina (S)-PhC(H)MeNMe₂ [abreviado como [(S)-trmba]¹³¹ con ligandos difosfina quelato también se detecta la señal del catión complejo, [M]⁺; sin embargo, el análisis de los espectros sugiere un patrón de fragmentación diferente, en el que se rompe el anillo ciclometalado mientras que la difosfina se mantiene coordinada al paladio:



Los complejos polinucleares derivados de los ligandos **44** y **52** presentan una metalación doble, lo que supone diferencias importantes en la secuencia de ruptura de estos compuestos respecto a los anteriores.

De esta forma, los espectros de masas de los derivados con ligandos acetato o cloro puente presentan muy pocas señales, y a valores de *m/z* muy bajos, por lo que no resultan de ninguna utilidad.

Sin embargo, al analizar los espectros de los complejos dinucleares con ligandos difosfina quelato **47-51** y **55-61** se observan las señales correspondientes al ión molecular, así como las correspondientes a la pérdida de una molécula de fosfina y un átomo de paladio. Estas evidencias permiten proponer una secuencia en la que, en primer lugar, el catión complejo pierde una molécula de difosfina y, posteriormente, un átomo de paladio, tal y como se observa en el siguiente esquema:



¹³¹ Abreviatura derivada del nombre (S)-N,N,α-trimetilbencilamina.

2.3.1.2. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR), en lo que se refiere a los compuestos ciclometalados, es una técnica que se utiliza únicamente de forma cualitativa, de manera que permite conocer aspectos significativos de estos complejos a través de la información obtenida de algunas absorciones asignables a tránsitos energéticos entre estados de vibración.

A. ESTUDIO DE LAS BANDAS $\nu(\text{C}=\text{N})$

En el caso de compuestos ciclometalados derivados de ligandos imina (ligandos **1**, **44** y **52**), una de las regiones más importantes del espectro IR es la situada en torno a 1600 cm^{-1} , donde aparecen las bandas debidas a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, que ayudan a corroborar si se ha producido la unión del átomo metálico al grupo $\text{C}=\text{N}$, habiéndose publicado diversos trabajos sobre los factores que influyen en la posición de esta banda en el espectro.¹³²

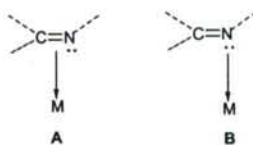
En cualquier caso, la identificación de la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ es compleja, ya que no sólo se encuentra solapada con otras bandas, como por ejemplo las correspondientes a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anillos aromáticos, sino que su posición (y también su intensidad) resulta muy sensible al entorno de dicho grupo, tal como se puede comprobar en la siguiente tabla

Imina	Grado de conjugación	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm^{-1})
R-CH=N-R	no conjugada (alifático)	1674-1664
Ar-CH=N-R	monoconjugada (un anillo aromático)	1656-1629
Ar-CH=N-Ar	diconjugada (dos anillos aromáticos)	1637-1613

que muestra que la conjugación aromática, tanto en el carbono como en el nitrógeno, da lugar a una disminución de la fortaleza del enlace $\text{C}=\text{N}$ y, consecuentemente, un desplazamiento de la banda hacia números de onda inferiores.

Pero precisamente es esa sensibilidad a los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo imino la que permite deducir cómo se une el átomo metálico al grupo $\text{C}=\text{N}$, a partir de la variación de la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ en el espectro IR de cada complejo con respecto a su posición en el espectro del ligando libre. En principio, el átomo metálico se puede unir al grupo $\text{C}=\text{N}$ del ligando base de Schiff de dos modos diferentes; bien a través del doble enlace, o bien a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno, como se representa a continuación:

¹³² L.J. Bellamy, "The Infra-Red spectra of complex molecules", 2ª Ed., Chapman & Hall, Londres, 1980.



En la **situación A**, la donación de carga al metal se produce por parte del orbital $\pi(\text{C}=\text{N})$ enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace y, consecuentemente, un desplazamiento de la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ hacia números de onda inferiores en el espectro IR; efecto que se puede ver incrementado si el ión metálico es capaz de retrodonar carga electrónica al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino.

En la **situación B**, la donación de carga al metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, el cual se encuentra alojado en un orbital no enlazante de éste y, por lo tanto, no debe influir de manera significativa en la constante de fuerza del enlace $\text{C}=\text{N}$. Sin embargo, como en el caso anterior, también en esta situación es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$, con lo que finalmente habrá también una disminución en el orden de enlace, en la constante de fuerza y, consecuentemente, en la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, aunque ésta no será tan acusada como en el caso **A**.

Es decir, que de ambas situaciones se desprende un único efecto, que supone una disminución de la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ y un desplazamiento de la banda hacia números de onda inferiores, respecto al ligando libre. No obstante será posible distinguirlas, ya que en el caso **A** el desplazamiento hacia números de onda más bajos habrá de ser de ca. 150 cm^{-1} , mientras que en el caso **B** será de $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ solamente.^{133,134}

A la vista de lo anterior y de los valores recogidos en las **tablas 9 y 11** se puede concluir que, en todos los compuestos derivados de los ligandos imínicos **1**, **44** y **52**, el ligando se encuentra unido al paladio a través del par electrónico libre del átomo de nitrógeno imínico; ya que la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece sólo ligeramente desplazada hacia frecuencias bajas con respecto al caso de los ligandos libres.

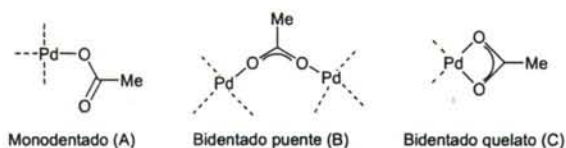
B. ESTUDIO DE LAS BANDAS $\nu(\text{COO})$ DE LOS LIGANDOS ACETATO

En los compuestos con ligandos acetato es de gran interés el estudio de la banda de vibración $\nu(\text{COO})$ de los mismos, ya que la variación de la posición de las bandas debidas a este grupo con respecto al ión acetato libre proporciona interesante información sobre el modo de coordinación de dicho ligando.

Cuando el ligando acetato se coordina a un átomo metálico, puede hacerlo de acuerdo a tres modos distintos, que se pueden ver en el siguiente esquema:

¹³³ M. Onoue, K. Minami, K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3480.

¹³⁴ N. Nakamoto, *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, 5th Ed., John Wiley & Sons Inc., Nueva York, **1997**.



De acuerdo con Nakamoto,¹³⁴ se puede determinar cuál de estas tres posibilidades se presenta mediante el análisis de la separación relativa de las bandas de vibración $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$, correspondientes a los modos de vibración antisimétrico y simétrico, respectivamente:

- En el ión acetato libre estas bandas aparecen a 1560 y 1416 cm^{-1} , respectivamente. La diferencia, en número de ondas, entre ellas es, por lo tanto, de 144 cm^{-1} .
- Si el ligando acetato actúa como ligando monodentado (**situación A**), las vibraciones $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ se desplazan, con respecto a su posición en el ligando libre, a números de onda superiores e inferiores respectivamente, aumentando la diferencia entre ellas hasta un valor de 290-230 cm^{-1} .
- En la **situación B**, en el que actúa como ligando bidentado puente, la diferencia se encuentra entre 170-140 cm^{-1} , es decir, es aproximadamente la misma que en el ión libre.
- Cuando actúa como ligando bidentado quelato (**situación C**), disminuye la diferencia entre ellas con respecto al ligando libre hasta un margen de 80-40 cm^{-1} .

Dado que, como se demostrará más adelante, los compuestos con ligandos acetato (**2**, **31**, **45** y **53**) son dímeros y contienen más de un ligando acetato, cabe la posibilidad de que, dependiendo de la simetría molecular, presenten cuatro modos normales de vibración asignables a los grupos acetato, puesto que las $\nu(\text{COO})$ asimétrica y simétrica de cada grupo pueden darse en concordancia y en oposición de fase. Sin embargo, es difícil que éstas puedan ser resueltas en los espectros de muestras sólidas, tal como es nuestro caso, en el que se han analizado suspensiones de los productos en KBr por lo que, en la práctica, sólo se observan dos bandas. Y dado que aparecen ca. 1580 y 1420 cm^{-1} , siendo la diferencia entre ellas de 176-140 cm^{-1} (ver **tabla 13**), se puede concluir que los ligandos acetato actúan como ligandos bidentados puente en todos los casos.

C. ESTUDIO DE LA BANDA $\nu(\text{C=O})$

La banda de tensión correspondiente al grupo carbonilo es una de las más importantes y reveladoras en espectroscopía infrarroja, ya que aparece en una zona donde es poco probable su solapamiento con otras señales y, además, su posición depende del tipo de sustituyentes unidos al grupo carbonílico, C=O .

Muchos de los compuestos estudiados en este trabajo se prepararon por adición de compuestos carbonílicos (cetonas, ésteres, aminoácidos) a complejos ciclotmetalados que contienen la difosfina *vdpp* actuando como ligando bidentado quelato. Por lo tanto, la detección de la banda correspondiente al grupo C=O en el espectro IR del producto final confirma que la reacción de adición ha tenido éxito.

En el caso de cetonas y ésteres, esta banda se observa, de modo general, a números de onda comprendidos entre 1700 y 1760 cm^{-1} , dependiendo del tipo de compuesto al que pertenezca el fragmento carbonílico. Todos los compuestos sintetizados por adición de sustratos carbonílicos (**6**, **8-23**, **28**, **29**, **36**, **38**, **48-50** y **56**) muestran una o dos bandas a las frecuencias indicadas (**tablas 9-11**).

En los compuestos que contienen un grupo carbonilo y al menos un protón unido al carbono en posición α , en los que es posible la existencia de tautomería ceto-enólica, la espectroscopía de IR permite distinguir entre ambos tautómeros, puesto que, tal y como se ha dicho, la forma cetónica presentará una banda en el intervalo de 1700-1750 cm^{-1} , propio de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ de cetonas alifáticas; mientras que la del enol habrá de observarse entre 1540 y 1640 cm^{-1} .

En el presente trabajo, la presencia de la primera y la ausencia de la segunda muestran que los compuestos se encuentran mayoritariamente en la forma ceto, al menos en las condiciones en las que se han registrado los espectros de infrarrojo.

También es de señalar que la espectroscopía de IR permite distinguir entre cetonas y ésteres, una aplicación bien documentada de este tipo de espectroscopía: para los grupos cetona la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ suele aparecer en torno a 1710 cm^{-1} ; en cambio, la banda del grupo carbonilo del éster se muestra en el intervalo de 1725-1740 cm^{-1} , a frecuencia ligeramente superior que para la cetona análoga.¹³⁵ Esto concuerda con los espectros registrados, en el que la banda de los compuestos cetónicos **6**, **12**, **16**, **21**, **23**, **36**, **48**, y **56** en ningún caso supera los 1725 cm^{-1} , mientras que las especies **8**, **9**, **10**, **11**, **15**, **17**, **18**, **19**, **38** y **49**, derivadas de β -cetoésteres, muestran, además de ésta, una segunda en torno a 1740 cm^{-1} ; lo que viene a confirmar la estructura propuesta para dichos compuestos, así como la afirmación de la cita, ya que gran parte de los ésteres utilizados se pueden considerar análogos de la 2,4-pentanodiona.

2.3.1.3. Espectroscopía de RMN de ^1H

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica de capital importancia en la elucidación estructural de compuestos organometálicos en general, y que se emplea de modo sistemático en el estudio de los compuestos ciclometalados de Pd(II) en particular.

Los papeles más importantes que la espectroscopía de RMN de ^1H ha jugado en el presente trabajo han sido tres: i) demostrar la ciclometalación de los ligandos al átomo de paladio, ii) evidenciar la coordinación de las difosfinas al metal, y iii) confirmar la adición de los diversos nucleófilos al doble enlace de la difosfina vdpp.

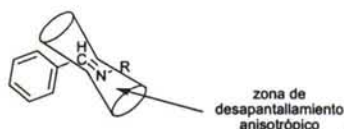
En lo que se refiere al análisis de la ciclopaladación de nuestros ligandos de partida, éstos pertenecen a dos tipos diferentes: por un lado, bases de Schiff (ligandos **1**, **44** y **52**) y por otro la amina (S)-tmba.

¹³⁵ R.T. Morrison, R.N. Boyd, "Organic Chemistry", 6 ª Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1992.

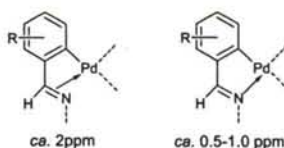
Por lo que hace a las primeras, existen dos consideraciones generales que indican si la ciclotmetalación de una imina ha tenido lugar:

- La primera es la relativa a las modificaciones en el desplazamiento químico que experimenta la señal del protón imínico al coordinarse al centro metálico.
- La segunda es la relativa a los cambios en el número, posición y multiplicidad de las señales de los protones del anillo aromático sobre el que se produce la metalación.

Por lo que a la primera consideración se refiere, la señal del protón imínico en los espectros de RMN de ^1H de las bases de Schiff aquí utilizadas aparece entre 8,70 y 8,30 ppm (ver tablas 14, 16 y 18-20). Este valor a campo tan bajo se debe a que dicho protón se encuentra en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico¹³⁶, tal y como se puede observar en la figura.



Cuando se produce la unión del átomo del metal al grupo C=N, dicha señal se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición en el espectro del ligando libre y, de acuerdo con Ustynyuk *et al.*,¹³⁷ la magnitud de dicho desplazamiento permite determinar si, tal como se representa a continuación, aquella ha tenido lugar a través del doble enlace, en cuyo caso el desplazamiento es del orden de 2 ppm, o a través del átomo de nitrógeno, lo que se manifiesta en desplazamientos más moderados, de 0,5 a 1,2 ppm:



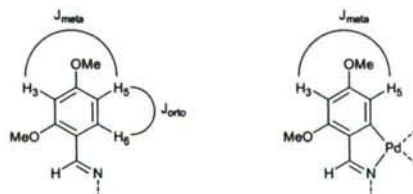
En los espectros de los complejos ciclotmetalados **2**, **45** y **53**, la señal correspondiente al protón imínico experimenta un apantallamiento comprendido entre 1,07 ppm (compuesto **2**) y 0,64 ppm (compuesto **45**) respecto a la correspondiente señal en los respectivos ligandos libres, **1**, **44** y **52**; lo cual confirma la coordinación al metal a través del par electrónico del átomo de nitrógeno; hecho ya demostrado, por otra parte, a través de la espectroscopía de IR.

En cuanto a la segunda consideración, referente a la metalación del ligando, cabe esperar que la formación del enlace σ Pd-C por rotura del C-H provoque cambios importantes en número, posición y acoplamiento de las señales de los restantes protones del anillo aromático metalado; modificaciones que serán signos inequívocos de la formación de dicho enlace.

¹³⁶ A. Van Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3007

¹³⁷ Y.A. Ustynyuk, V.A. Chertov, I.V. Barinov, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, C53.

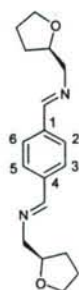
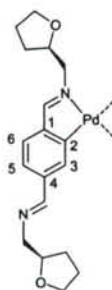
Por lo que respecta al ligando **1**, una imina derivada del 2,4-dimetoxibenzaldehído, en la que el anillo fenílico se encuentra trisustituido, conservando protones en las posiciones 3, 5 y 6, cabe esperar sendas señales doblete correspondientes a H6 y H3 y un doblete correspondiente a H5; mientras que tras la metalación, que sólo puede tener lugar sobre el carbono C6, tan sólo deberían observarse dos señales dobletes, correspondientes a los protones 3 y 5, acoplados entre sí en *meta*.



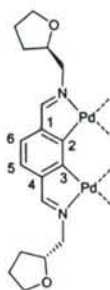
La concordancia entre los patrones que anteceden y las señales observadas en los espectros de la imina libre y los diferentes complejos permiten concluir que, en estos últimos, ha tenido lugar la metalación del carbono 6, y se trata, entonces, de compuestos *orto*-metalados.

En el caso de los derivados de los ligandos dobles **44** y **52** (diiminas) el análisis es más complejo, pues, además de deducir si se ha producido la metalación, se debe investigar en qué posición ha tenido lugar y si ésta ha sido simple o doble.

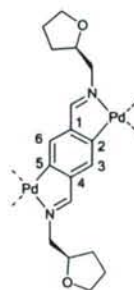
Por lo que al ligando **44** se refiere, de las tres posibilidades (una mononuclear y dos dinucleares) que teóricamente podrían darse, el patrón de acoplamientos sólo permite diferenciar entre la primera y las otras dos, ya que en estas últimas los dos protones que restan sobre el anillo bencilidénico resultan equivalentes (siempre que los sustituyentes de ambos átomos de paladio sean iguales), dando lugar por lo tanto a una única señal singlete. De manera que la distinción entre ambas debe hacerse por otras vías, tal y como se discutirá más adelante.

ligando **44**

a) monometalación

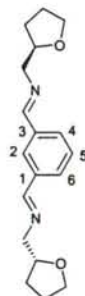
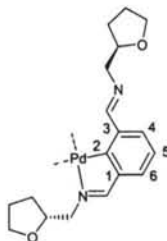


b) dimetalación en C2 y C3

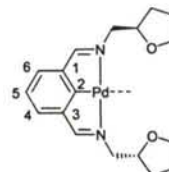


c) dimetalación en C2 y C5

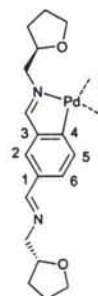
Un análisis similar de los derivados del ligando **52** muestra que caben cinco posibilidades teóricas de ciclometalación: a) la monometalación en C2, con formación de un único anillo ciclometalado (ligando actuando como bidentado, tipo [C,M]); b) la monometalación en C2, con formación de dos anillos ciclometalados (ligando actuando como tridentado [N,C,M]); c) la monometalación sobre C4 (de nuevo, ligando actuando como bidentado [C,M]); d) La dimetalación en C2 y C4; y e) la dimetalación en C4 y C6 (en estas dos últimas, ligando actuando como tetradentado).

ligando **52**

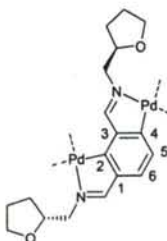
a) Monometalación en C2, ligando [C,M]



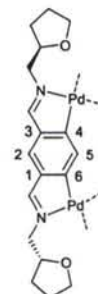
b) Monometalación en C2, ligando [N,C,M]



c) Monometalación en C4, ligando [C,M]



d) Dimetalación en C2 y C4, ligando [N,C,N,C]

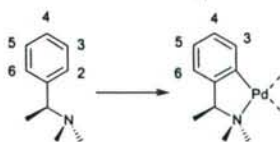


e) Dimetalación en C4 y C6, ligando [N,C,C,N]

Estas cinco situaciones son distinguibles por el patrón de señales de los protones aromáticos, constituido, respectivamente por: a) dos dobletes (H4 y H6) y un doble doblete (H5); b) un doblete (H4=H6) y un triplete (H5); c) dos dobletes (H5 y H6) y un singlete (H2); d) dos dobletes (H5 y H6); y e) dos singletes (H2 y H5).

Y puesto que los espectros reales de los complejos muestran exclusivamente dos singletes (asignables a H2 y H5), se puede afirmar que se obtienen las especies dinucleares metaladas sobre los carbonos 4 y 6.

En lo que respecta al ligando amina (S)-tmba, los cinco protones aromáticos aparecen en el espectro de RMN de ^1H como un multiplete centrado a 7,30 ppm, mientras que la pérdida de simetría resultante de la metalación hace que en el de su derivado, el compuesto **31**, se observe un multiplete a 7,00 ppm y un doblete a 6,63 ppm, que se asigna al protón H3.



La formación del enlace entre el anillo bencénico y el átomo metálico no sólo da lugar a cambios en el número de protones del anillo (y, consecuentemente, en el número y multiplicidad de sus señales en el espectro de RMN), sino que altera la densidad electrónica de éste, lo que se traduce en cambios en los desplazamientos químicos de tales señales. De manera general, y en ausencia de otros efectos encontrados en casos particulares y que serán discutidos más adelante, la formación del enlace Pd-C parece aumentar la densidad electrónica sobre el anillo bencénico ciclometalado, posiblemente como consecuencia de una cierta retrodonación de carga $\pi\text{M} \rightarrow \text{L}$, lo que se manifiesta como un desplazamiento de las señales de los protones del anillo hacia campo más alto que en el caso de los ligandos libres, siendo este efecto más acusado en los protones en posición *orto* al carbono metalado, que se desplazan entre 0,4 (**2**) y 1,3 ppm (**45**) a campo alto respecto a la señal del ligando libre. Sin embargo, en este resultado influyen otros aspectos adicionales, tales como la geometría del compuesto ciclometalado, como se discutirá más adelante.

Por otra parte, existe un segundo aspecto general al que se hacía referencia al inicio de este apartado: la utilidad de esta técnica para poner de manifiesto la coordinación de las difosfinas al centro metálico. Los acoplamientos de los protones con los núcleos de ^{31}P , en especial los que se observen entre este núcleo y los protones imínico (en el caso de las iminas) y *orto* al carbono metalado (para iminas y aminas), aportarán información sobre los compuestos con fosfinas como coligados.

De este modo, en los complejos derivados de bases de Schiff con difosfinas quelato la señal de resonancia del protón Hi se observa desdoblada únicamente por acoplamiento con un único átomo de fósforo, el situado en *trans* al átomo de nitrógeno, mientras que la asignable al protón en *orto* al carbono metalado aparece, en general, desdoblada por acoplamiento con ambos átomos de ^{31}P [$\text{trans-}^4J(\text{PH}_{\text{orto}}) > \text{cis-}^4J(\text{PH}_{\text{orto}})$].¹³⁸ No obstante, en el caso de los ligandos del presente trabajo esta última señal ha resultado ser siempre más compleja que un doblete, debido a acoplamientos adicionales con otros núcleos próximos, como se detallará para cada caso particular.

¹³⁸ J. M. Vila, M. Gayoso, A. Fernández, N. A. Baley, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 233.

En cuanto al empleo de la RMN de ^1H en el estudio de las reacciones de adición de los diversos nucleófilos sobre el doble enlace de la vdpp coordinada, la información más relevante surge de las señales correspondientes a los protones unidos a los carbonos α y β de la difosfina:

En los espectros de los compuestos **4**, **5**, **34**, **35**, **47** y **55**, con la vdpp actuando como quelato, la señal debida a los protones del grupo $\text{C}=\text{CH}_2$ aparece en torno a 6 ppm como un multiplete, debido a su acoplamiento con los dos núcleos de fósforo no equivalentes. Esta señal se desplaza fuertemente a campo alto en los espectros de los compuestos de adición, debido al cambio del estado de hibridación del carbono terminal, de sp^2 a sp^3 , observándose, además, una nueva señal entre 4,5 y 5,2 ppm debida a la resonancia del protón unido al carbono en α a los dos átomos de fósforo, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{R}$.

Y por supuesto, los espectros de estos compuestos de adición muestran a mayores las señales características de cada grupo R adicionado, tal como se discutirá más adelante para cada caso concreto.

2.3.1.4. Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

También la espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ aporta información relevante a la hora de dilucidar la estructura de los complejos que contienen fosfinas como coligandos (**tablas 21-27**). En este apartado se va a dejar de lado aquellos aspectos más particulares de cada uno de los compuestos objeto de estudio en el presente trabajo, aspectos que se discutirán más adelante, para centrarse solamente en dos puntos que son de aplicación general a la mayor parte de ellos:

- El primero es la aplicación de la técnica en la detección de la formación del complejo con la fosfina y en el modo de coordinación de ésta al metal.¹³⁹
- El segundo, su utilización en el control de las reacciones de adición nucleófila sobre la difosfina y en el estudio estructural de los productos formados; en particular, en la presencia de diastereoisómeros.

Respecto a lo primero, la coordinación del átomo de fósforo al metal suele provocar que la señal de aquél se muestre desplazada hacia campo bajo respecto a la posición que ocupaba en la fosfina libre,¹⁴⁰ por que resulta interesante comparar los datos de RMN de las difosfinas en estado libre y coordinadas. A este fin, se recogen a continuación los datos espectroscópicos de las difosfinas empleadas en este trabajo:

¹³⁹ P.S. Pregosin, R.W. Kunz, " ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes" NMR 16 Basic Principles and Progress, Springer-Verlag, Berlin, 1979.

¹⁴⁰ P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, 18, 229.

difosfina	abreviatura	$\delta(\text{P})^{(a)}$
1,1-bis(difenilfosfino)eteno	vdpp	-2.9
bis(difenilfosfino)metano	dppm	-24.2
1,1-bis(difenilfosfinometil)eteno	vdppm	30.7
1,1-bis(difenilfosfino)etano	1,1-dppe	-8.5
<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)metilamina	dppma	71.1
<i>cis</i> -1,2-bis(difenilfosfino)eteno	<i>cis</i> -dppe	-25.1
1,2-bis(difenilfosfino)etano	dppe	-12.0
<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)amina	dppa	43.6
(4 <i>R</i> , 5 <i>R</i>)-4,5-bis(difenilfosfinometil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano	(<i>R,R</i>)-DIOP	-22.7

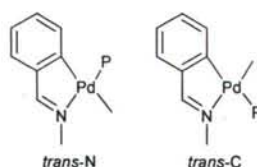
(a) espectros adquiridos en CDCl_3 ; desplazamiento químico (δ), en ppm.

Tal como se puede observar en la tabla anterior, en la difosfina libre, los dos átomos de fósforo son equivalentes. En cambio, en la difosfina coordinada se pierde esta equivalencia, tanto en el caso de que se encuentre actuando como ligando monodentado como en el de que, aún actuando como bidentado, los grupos coordinados en "*trans*" a ambos átomos de fósforo no sean equivalentes, tal como puede ocurrir en el presente trabajo, en el que el ligando ciclometalado ocupa una de las posiciones de coordinación del paladio con el enlace al carbono y la otra con el enlace al heteroátomo. De modo que aquí sólo pueden ser equivalentes en el caso de encontrarse actuando como ligando bidentado puente. En los otros casos, ligando monodentado ó bidentado quelato, los dos núcleos de fósforo dejan de ser químicamente equivalentes y, por consiguiente, presentarán dos señales en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.

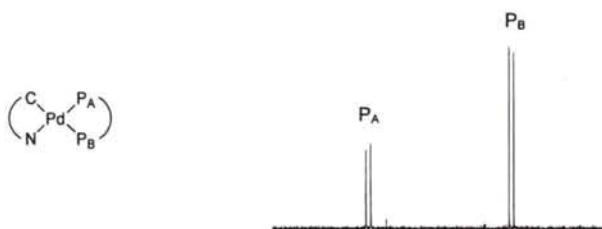
Por otra parte, cabría esperar que la coordinación al metal provocase un desplazamiento de las señales en el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ hacia campo bajo (*vide supra*). Sin embargo, esto se observa sólo con la resonancia de uno de los átomos, mientras que la señal del otro átomo aparece, por el contrario, desplazada hacia campo más alto que en el ligando libre. Este hecho, que ya ha sido observado en otros casos, podría deberse en parte a la elevada influencia *trans* del átomo de carbono sobre el enlace Pd-P. Sin embargo, parece que se debe, fundamentalmente, al llamado "desplazamiento por efecto del anillo quelato", que se manifiesta de manera especialmente acusada sobre ligandos difosfina que forman quelatos de cuatro miembros,¹⁴⁰ como es el caso de los compuestos sintetizados en este caso.

Por otra parte, la magnitud del desplazamiento de la señal del fósforo es sensible a la posición que éste ocupa en la esfera de coordinación del paladio, *trans*-C o *trans*-N, encontrándose que la señal aparece a campo tanto más bajo cuanto menor es la "influencia *trans*" del átomo donador al que se encuentra enfrentado.¹⁴¹

¹⁴¹ H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 202, 183.



Dado que la "influencia *trans*" del átomo de carbono es mayor que la del átomo de nitrógeno, la señal a campo más alto se asigna al fósforo *trans* al carbono (P_B) y la señal a campo más bajo al *trans* al átomo de nitrógeno (P_A).



Naturalmente, en los espectros de los complejos con difosfinas puente, se observa un único singlete, ya que cada fósforo tiende a disponerse precisamente en *trans* al átomo de nitrógeno¹⁴² de cada subunidad de la especie dinuclear, por lo que ésta muestra un centro de inversión y ambos átomos de fósforo resultan equivalentes.

En cuanto a la utilidad de la técnica en la caracterización de las especies resultantes en las reacciones de adición, se han estudiado los valores del desplazamiento químico de las señales, δ , y de la constante de acoplamiento, $^2J(P_AP_B)$, en los compuestos de adición con respecto a sus valores de δ y J en los complejos que contienen vdpp quelato como coligando, pudiéndose extraer algunas conclusiones que son comunes a los distintos grupos de compuestos.

La primera es la escasa influencia del ligando ciclotmetalado sobre las señales de la difosfina. Y, por el contrario, se ha observado que la variación del desplazamiento químico sí depende del tipo de nucleófilo empleado para llevar a cabo la reacción. Desde este punto de vista conviene distinguir entre los dos tipos de nucleófilos empleados de forma sistemática en nuestro trabajo, carbaniones o alcoholes (ya que la adición de aminas sólo se llevó a cabo sobre un ligando, por lo que no se pueden extraer conclusiones generales), según sea el carbono ó el oxígeno el átomo que aporta el par de electrones a la reacción de adición.

¹⁴² (a) J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, *Organometallics* **1997**, *16*, 2127. (b) J. Vicente, J.A. Abad, A.D. Frankland, M.C. Ramírez de Arellano, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3067.

El desplazamiento químico de la señal de P_A , que aparece entre 12 y 7 ppm en los compuestos con vdpp quelato, varía muy poco, ± 2 ppm, como resultado de la adición de nucleófilos de naturaleza carbaniónica. Sin embargo, esta tendencia general tiene una excepción notable en el caso de la adición de compuestos 1,3-dicarbonílicos con un átomo de cloro en la posición 2, compuestos **16** y **17** (en realidad estos dos compuestos presentan diversas diferencias espectroscópicas con respecto al resto de la serie, por lo que su discusión se abordará en el apartado correspondiente, no siéndoles de aplicación estas consideraciones generales). En cambio, en el caso de la adición de alcoholes, $\delta(P_A)$ sufre un desplazamiento más pronunciado, entre 5 y 8 ppm a campo alto.

En cuanto a $\delta(P_B)$, que se encuentra entre -4 y -7 ppm en los compuestos con vdpp quelato, en los compuestos de adición de carbaniones (salvo la excepción ya comentada de los compuestos **16** y **17**) se desplaza entre 1 y 7 ppm a campo alto; mientras que si se trata de la adición de alcoholes el desplazamiento hacia campo alto es más acusado, entre 16 y 18 ppm.

El estudio de la constante de acoplamiento $J(P_AP_B)$ ha resultado muy interesante a la hora de considerar la reacción de adición, ya que el cambio de hibridación del carbono puente al producirse aquélla ha de provocar cambios muy acusados en el valor de la misma.

Las interacciones que provocan un acoplamiento espín-espín dependen de varios factores, pudiéndose hacer un tratamiento empírico de dicha interacción, cuantificando el valor de la constante de acoplamiento por medio de una extensión de la TOM-CLOA aplicada a cada caso en particular¹³⁹. Sin embargo, como no es el objeto del presente trabajo realizar un estudio detallado de este fenómeno, tan sólo se van a señalar una serie de factores generales que determinan el valor de $^nJ(AB)$. Así, el valor de $^2J(P_AP_B)$ depende de:

- la posición geométrica relativa de los dos núcleos de ^{31}P , de modo que $^2J(PP)_{trans} > ^2J(PP)_{cis}$ (incluso es frecuente que $^2J(PP)_{trans}$ y $^2J(PP)_{cis}$ tengan signos opuestos).
 - la naturaleza del metal, cuya influencia ha sido estudiada sobre todo en el caso de iones centrales con isótopos activos en RMN, habiéndose observado acusadas diferencias, tanto a la hora de comparar distintos elementos metálicos, como para un mismo metal, en función de características intrínsecas de cada compuesto como, por ejemplo, la existencia o no de una interacción π en el enlace o el estado de oxidación del metal.
 - la naturaleza de los ligandos adicionales en la esfera de coordinación del metal.
- los restantes sustituyentes unidos a los núcleos de ^{31}P .

Por lo tanto, en los compuestos sintetizados en el presente trabajo, la constante de acoplamiento entre los dos átomos de ^{31}P de los ligandos difosfina depende de las aportaciones particulares que presentan los distintos enlaces $P_{A,B}-C(sp^2 \text{ o } sp^3)$ y $P_{A,B}-Pd$. Por lo que hace a los primeros, como norma general, la constante de acoplamiento depende del carácter s del átomo de carbono P-C-P, siendo proporcional al mismo; y, mientras que en el complejo inicial dicho átomo de carbono presenta una hibridación sp^2 , en los compuestos de adición tiene una hibridación sp^3 ; es decir, en principio se podría esperar que su valor fuese

mayor en el complejo de partida. Pero la influencia de la otra parte del anillo quelato, el enlace P-M-P, en general, y el P-Pd-P en este caso particular, es más difícil de predecir, pues su contribución al resultado final puede ser tanto positiva como negativa.

Por todo ello, el estudio de los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ presenta una especial importancia en los compuestos de adición obtenidos en el presente trabajo, en los que, nuevamente con la excepción de los compuestos **16** y **17**, sobre los que se incidirá más adelante, los acoplamiento pasan desde valores de 9,3-25,4 Hz en los compuestos con vdpp hasta 46,6-66,1 Hz en los productos, independientemente del nucleófilo y de la naturaleza del coligando ciclotmetalado. Aunque este resultado concuerda con el observado en compuestos similares de Pd(II),¹⁴³ curiosamente, es opuesto al que muestran los complejos de metales del grupo 6.¹⁴⁴

Este aumento en el valor de la constante de acoplamiento resulta muy interesante, puesto que es el contrario al esperado si se considera sólo la influencia del enlace P-C-P; lo que demuestra que el acoplamiento P-P a través del átomo metálico tiene una influencia decisiva en el valor global, ya que parece tener signo negativo y que su magnitud es ahora mayor en los quelatos de partida que en los productos de adición.

2.3.1.5. Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$

La espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ es una herramienta muy extendida y bien documentada en el estudio de compuestos orgánicos, y que cada día se aplica más en el estudio de los compuestos ciclotmetalados. De hecho, en el presente trabajo se ha hecho empleo de ella como apoyo para confirmar las estructuras propuestas fundamentalmente sobre la base de las otras técnicas. Los resultados se recogen en las **tablas 28-31**. En la práctica, la obtención de espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ para los compuestos que contienen fosfinas se ha visto muy dificultada, ya que los acoplamiento con los núcleos de ^{31}P provocan el desdoblamiento de las señales en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, con lo cual empeora la relación señal-ruido, ya de por sí bastante baja. Por lo tanto, en muchos de estos casos no ha sido posible la obtención de espectros satisfactorios.

En cuanto a la información que ha aportado esta técnica a la caracterización de los compuestos, cabe destacar las modificaciones que sufre la señal del átomo de carbono del anillo bencénico que experimenta la reacción de metalación. Este átomo de carbono, terciario en los ligandos libres, se transforma en cuaternario; de modo que los experimentos DEPT, en los que desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, permiten la asignación inequívoca de dicha señal. Además, como la metalación ha de modificar la distribución electrónica en el entorno del carbono metalado, su señal debe sufrir desplazamientos acusados con respecto a su posición en el ligando libre, que experimentalmente suelen ser de 20-30 ppm hacia campo bajo.¹⁴⁵

¹⁴³ B. Teijido, R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J.M. Vila, J.J. Fernández, *Organometallics* **2002**, 21, 1304.

¹⁴⁴ J.M. Vila y B.L. Shaw, resultados sin publicar.

¹⁴⁵ A. Albinati, S. Affolter, P.S. Pregosin, *Organometallics* **1990**, 9, 379.

También se verán afectados, aunque en menor magnitud, los desplazamientos químicos de los carbonos vecinos, desplazándose entre 10 y 14 ppm a campo bajo para el carbono cuaternario adyacente. Y en el caso de ligandos imina, también resulta significativa la señal correspondiente al carbono azometínico, que sufre, aunque menos acusadamente, la influencia del metal. El desplazamiento de la señal es de una magnitud similar al caso anterior, entre 9 y 15 ppm hacia campo bajo,¹⁴⁶ lo que confirma a su vez la coordinación del nitrógeno al metal.¹⁴⁷

Por otro lado, los acoplamientos ^{13}C - ^{31}P que se pueden observar en los espectros de los complejos que contienen fosfinas como coligandos confirman también la coordinación de éstas al metal. Tal y como sucedía en los espectros de RMN de ^1H , la magnitud de este acoplamiento depende no sólo del número de enlaces que separa a los átomos acoplados, sino también de la disposición relativa del átomo de fósforo (*trans*-C o *trans*-N) en el entorno de coordinación del metal.¹⁴⁸

2.3.1.6. Espectroscopía de RMN de ^{19}F

En los compuestos **12** y **13**, producto de las reacciones de adición de 1,3-dicetonas que contienen el grupo trifluorometilo, se ha completado la caracterización de los compuestos mediante RMN de ^{19}F . Gracias al amplio rango de desplazamiento químico de esta técnica, resulta útil para distinguir grupos con un entorno muy similar, por lo que los espectros de ^{19}F nos han sido muy útiles en la detección de los posibles diastereoisómeros generados en la reacción de adición de estas dicetonas al doble enlace de la difosfina coordinada. Para ello, se realizó un espectro preliminar entre +300 y -300 ppm, determinándose que la resonancia de los compuestos **12** y **13** aparece en torno a -70 ppm, y a continuación se adquirieron los espectros de ambos compuestos en una ventana entre -20 y -120 ppm. La discusión particular de los resultados se realiza en el epígrafe 2.3.2.1.D.

2.3.1.7. Medidas de conductividad

El estudio de la conductividad en disolución permite determinar si un compuesto es o no un electrolito y, en este último caso, permite deducir también la carga de los iones en que se disocia. En efecto, dos son los factores que determinan la conductividad de la disolución: por una parte, el número y la carga de los iones disueltos y, por otra, la movilidad de éstos en el seno de la disolución. Ahora bien, puesto que este último factor es de menor peso específico, no resulta difícil determinar la carga del ión comparando los valores de conductividad medida con los tabulados para diversos electrolitos en un disolvente adecuado.

Para una asignación correcta del tipo de electrolito a partir de una sola medida será preciso trabajar con una disolución de concentración similar a la que se usó en la medida de los datos tabulados, así como referir los datos a la misma temperatura. Teniendo esto en

¹⁴⁶ P.J. Steel, G.B. Caygill, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 101.

¹⁴⁷ K. Selvakumar, S. Vancheesan, *Polyhedron* **1996**, 15, 3979.

¹⁴⁸ M. van Baar, K. Vrieze, D.J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 85, 249.

cuenta, las medidas de conductividad molar se han hecho en disoluciones de ca. 10^{-3} M en acetonitrilo, empleando un conductímetro provisto de termómetro de compensación. Para este tipo de disoluciones, los intervalos de conductividad para distintos electrolitos se reflejan en la siguiente tabla:¹⁴⁹

Electrolito	Conductividad Molar ^(a) $\Lambda_M/\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
1:1	120-160
2:1	220-300
3:1	340-420

(a) 25°C, disoluciones en acetonitrilo.

Es necesario indicar que en el presente trabajo no se ha aplicado esta técnica para una caracterización sistemática de todos los compuestos, sino que se han realizado medidas puntuales de conductividad molar sólo sobre aquellos compuestos para los que era de esperar que esta técnica aportase información sustancial sobre su estructura, al permitir determinar su carácter neutro o iónico; y en este segundo caso, el tipo de electrolito de que se trataba.

Los resultados de tales medidas, que se recogen en la **tabla 32**, fueron especialmente valiosos en aquellos casos en los que se planteó la posibilidad de que la especie resultante pudiese haber sufrido una desprotonación (compuestos **28** y **29**), o de aquellos otros en los que cabría la posibilidad de una doble adición a través de dos heteroátomos de la misma molécula (compuesto **30**). En cualquier caso, la discusión detallada de tales resultados se pospondrá hasta los apartados en los que se discuten de manera particular los compuestos indicados.

2.3.1.8. Difracción de Rayos X

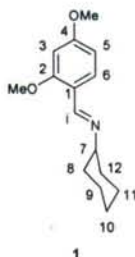
En los casos en los que ha sido posible la obtención de monocristales aptos para difracción de RX de monocristal, se ha resuelto la estructura molecular de los mismos en estado sólido, que no siempre coincide con la que presentan en disolución. En el presente trabajo se ha dilucidado la estructura molecular de los compuestos **2**, **4**, **10**, **26**, **31**, **36**, **41**, **62**, **65** y **67**. Las **tablas 33-47** recogen los datos cristalográficos, distancias de enlace y ángulos más significativos para todas las estructuras. La discusión de los resultados de esta técnica se lleva a cabo atendiendo a diversos aspectos. Por una parte, se estudia el entorno de coordinación del átomo de paladio, que resulta ser plano-cuadrado en todos los casos, como cabe esperar de un catión de configuración electrónica d^8 . Para cada compuesto, se calcula la planaridad de dicho entorno y se describe qué átomos lo forman. Por otra parte, en el caso de los compuestos que presentan un ligando difosfina actuando como ligando bidentado quelato, se estudia la geometría del anillo, encontrándose que las dos distancias Pd-P son diferentes, lo cual se puede interpretar teniendo en cuenta la distinta influencia *trans* de los sustituyentes en posición *trans* a cada átomo de fósforo en el plano de coordinación del Pd(II).

¹⁴⁹ W.J. Geary; *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81

2.3.2. CONSIDERACIONES PARTICULARES

En la sección anterior se ha puesto de relieve cómo se ha llegado a extraer conclusiones generales sobre la estructura de los compuestos preparados mediante el análisis en conjunto de los datos aportados por las distintas técnicas. En el presente epígrafe se analizan de manera pormenorizada los aspectos específicos sobre la caracterización de cada compuesto o grupo de compuestos.

2.3.2.1. Compuestos derivados del ligando 1

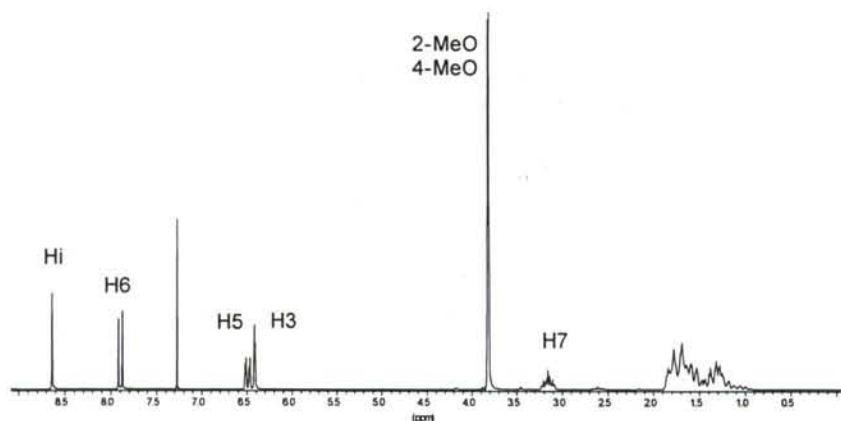


El ligando **1**, representado en la figura, se ha obtenido en alto rendimiento (88%) por condensación de Schiff del aldehído y la amina correspondientes.

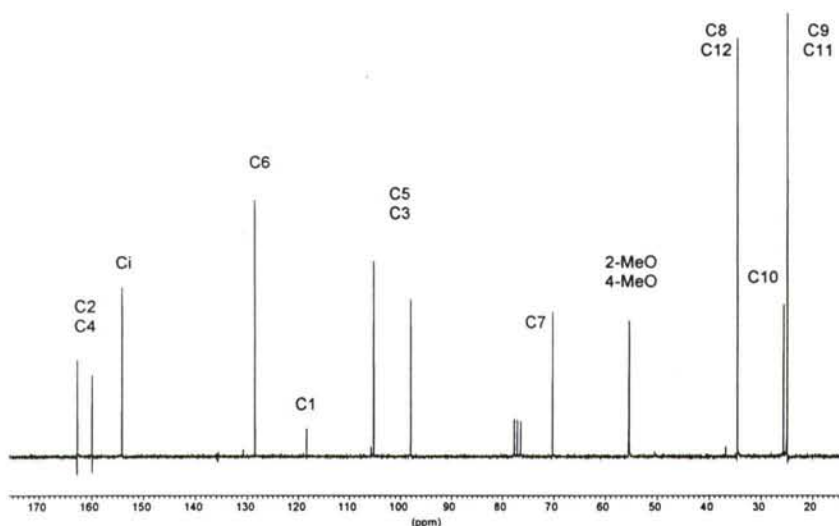
En el espectro de masas de este compuesto se observa una señal intensa, centrada a 248 uma/e, correspondiente al patrón isotópico del ión pseudomolecular $[MH]^+$. También se observan las señales correspondientes al fragmento $[MH-Cy]^+$, producto de la pérdida de un fragmento ciclohexilo, y a los fragmentos $[MH-MeO]^+$ y $[MH-2(MeO)]^+$, producto de la pérdida de uno y dos grupos metoxilos, respectivamente.

Su espectro de infrarrojo presenta una banda a 1608 cm^{-1} , característica de la vibración de tensión $\nu(C=N)$, que confirma la existencia del grupo imínico.

En el espectro de RMN de 1H se observa una señal singlete a 8,64 ppm que se asigna al protón imínico. En la región de los protones aromáticos, un doblete a 7,89 ppm [$^3J(H_5H_6)=8,3\text{ Hz}$] se asigna al protón H6, a campo particularmente bajo por encontrarse en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico. Las señales a 6,41 ppm [d, $^4J(H_3H_5)=2,0\text{ Hz}$] y 6,49 ppm [dd, $^3J(H_5H_6)=8,3\text{ Hz}$] se asignan a los protones H5 y H3, respectivamente. Este conjunto de señales es coherente con un anillo fenílico 1,2,4 trisustituido en el que los protones H5 y H6 están acoplados en *orto*, y a su vez H5 se acopla en *meta* con H3.

Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1

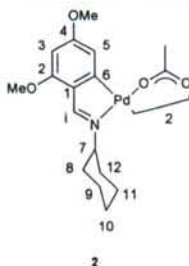
Dos singletes, a 3,82 y 3,81 ppm, integran por tres protones cada uno, y corresponden a los dos grupos metoxilo unidos a los carbonos C2 y C4. Un multiplete a 3,15 ppm corresponde al protón H7, unido al átomo de carbono del anillo ciclohexilo adyacente al átomo de nitrógeno, mientras que las señales de los restantes protones del grupo ciclohexilo aparecen agrupadas a campo más alto de 2,0 ppm, y no serán discutidas de aquí en adelante.

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando 1

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de este ligando muestra una señal a 154,1 ppm correspondiente al carbono Ci, así como dos señales a campo bajo, a 162,7 y 159,8 ppm, correspondientes a los carbonos C2 y C4, desapantallados por efecto de los sustituyentes metoxilo. Estas dos señales, así como la que aparece a 118,3 ppm y que corresponde a C1, desaparecen en el DEPT, indicando que se trata de carbonos cuaternarios, lo que facilita su asignación. Otras señales del anillo fenílico son las correspondientes a C6, a 128,5 ppm, y las de los restantes carbonos terciarios, C3 y C5, a 105,1 y 97,9 ppm, que no pueden ser asignadas individualmente.

Las señales a campo alto corresponden a los carbonos alifáticos: de este modo, la señal correspondiente al carbono C7 aparece a 70,0 ppm, desapantallado por efecto del átomo de nitrógeno vecinal, mientras que a 55,4 y 55,3 ppm aparecen las señales de los grupos metoxilo. Las restantes señales pertenecen a los grupos metileno del anillo ciclohexilo: se trata de las resonancias de los carbonos C8 y C12 (34,6 ppm), C10 (una señal poco intensa a 25,7 ppm) y las correspondientes a los carbonos C9 y C11, a 25,0 ppm. Todas ellas aparecen invertidas en el DEPT, confirmando que corresponden a carbonos terciarios.

A. COMPUESTO CICLOMETALADO DÍMERO CON LIGANDOS ACETATO PUENTE, 2



La reacción del ligando **1** con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro a 60°C conduce a la obtención del complejo ciclometalado **2**, en un 88%, en el cual, tal y como sucede con la mayor parte de los compuestos de este tipo descritos en la bibliografía, el Pd(II) presenta una coordinación planocuadrada en una especie de naturaleza dimérica.

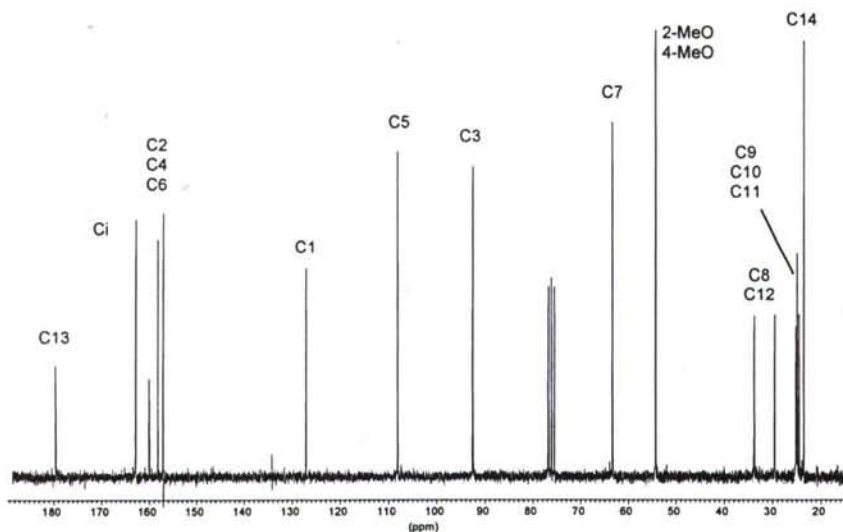
También se puede llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente durante 24 horas, aunque el rendimiento es menor (71%) debido a que la reducción del paladio(II) tiene lugar en mayor medida.

La estructura dimérica del compuesto **2** se pone de manifiesto en su espectro de masas, donde se observan los picos correspondientes al ión pseudomolecular $[MH]^+$ y al fragmento $[MH-AcO]^+$, que se asignaron según la relación m/z y de acuerdo al patrón isotópico, el cual concuerda con el simulado para la especie dinuclear $[(L-H)Pd(AcO)H]_2^+$, donde (L-H) representa al ligando desprotonado. También se aprecia el pico correspondiente al fragmento $[(L-H)Pd]^+$, que se detecta prácticamente en todos los espectros de masas de los subsiguientes compuestos ciclometalados obtenidos a partir de éste.

El carácter puente de los ligandos acetato en estos complejos viene demostrado, de acuerdo con la discusión llevada a cabo en el apartado 2.3.1.2.B, por la diferencia de 172 cm^{-1} entre las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ en el espectro de IR.

En este espectro se observa también que la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{N})$ se encuentra desplazada 23 cm^{-1} hacia números de onda menores con respecto a su posición en el ligando libre, lo cual indica, como se ha señalado previamente, una interacción nitrógeno-paladio a través del par electrónico solitario del primero. Este hecho se ve confirmado además porque en el espectro de RMN de ^1H la señal correspondiente al protón imínico (Hi) se observa también desplazada $1,07\text{ ppm}$ a campo alto con respecto al caso de la base libre.

Respecto al cambio en el número y multiplicidad de las señales de RMN de ^1H de los protones aromáticos al producirse la ciclotmetalación, se observan dos dobletes, asignables a los protones H5 y H3, con desplazamientos de $6,20$ y $6,00\text{ ppm}$ [$^4J(\text{H3H5})=1,9\text{ Hz}$]. Esta disposición de señales corresponde a dos protones acoplados en posición *meta*, lo que confirma la metalación del carbono C6.

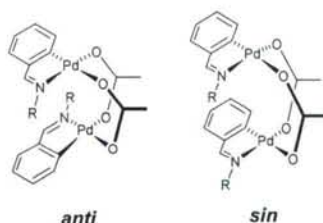


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 2

La ciclotmetalación también se ve confirmada en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$: la señal que experimenta un mayor desplazamiento respecto de su posición en el ligando libre es la correspondiente al carbono metalado, C6, que aparece ca. 30 ppm hacia campo bajo, con lo que se solapa con las señales correspondientes a C2 y C4, apareciendo las tres en el intervalo $157\text{-}161\text{ ppm}$. Las señales correspondientes a los carbonos C1 y azometínico también se han desplazado hacia campo bajo, ca. 10 ppm , debido a la formación del anillo ciclotmetalado. La asignación de las señales correspondientes a los carbonos C3 y C5 se ha realizado mediante

comparación con los espectros tanto de compuestos similares¹⁵⁰ como con el del compuesto **4**, en el que sus acoplamientos con los dos núcleos de ^{31}P permite diferenciar entre ambos.

Sistemáticamente se viene observando¹⁵¹ que los compuestos ciclometalados dímeros con ligandos acetato puente presentan una estructura de "libro entreabierto" para la que caben dos posibles conformaciones, según la disposición relativa que adopten los ligandos base de Schiff:



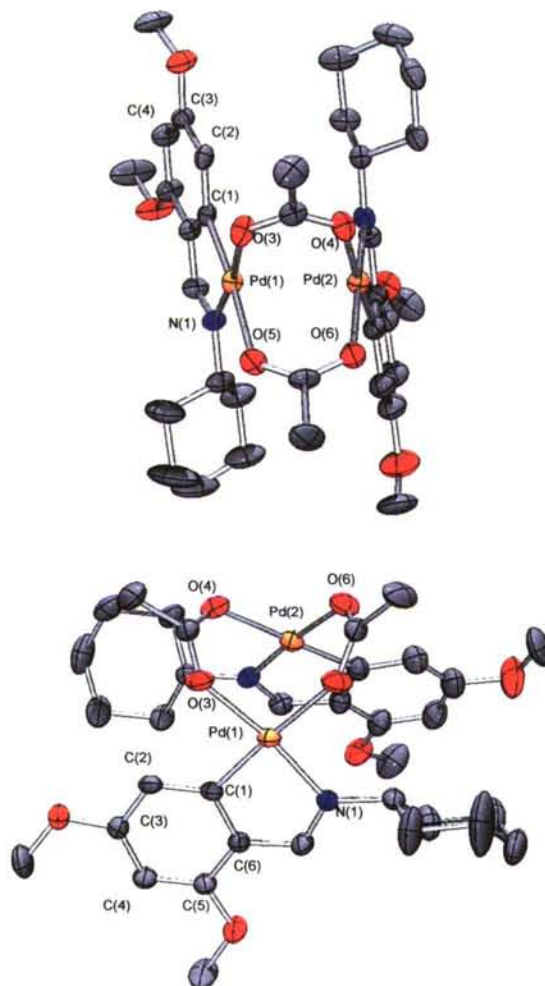
En el conformero *sin*, de simetría C_s , los metilos de ambos acetatos no son químicamente equivalentes, por lo que en el correspondiente espectro de RMN de ^1H deberían observarse como dos singletes diferenciados; en cambio, en el *anti*, de simetría C_2 , sí que son equivalentes, por lo que es de esperar que este conformero presentará un único singlete. Puesto que, efectivamente, en el espectro de RMN de ^1H del compuesto **2** se observa una única señal singlete a 2,12 ppm, resulta obvio concluir que el conformero presente ha de ser el *anti*. A esa misma conclusión conduce el espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, en el que se observan dos señales, a 180,5 ppm y 24,4 ppm, correspondientes a los dos carbonos del grupo acetato, CH_3COO y CH_3COO , respectivamente, en lugar de las cuatro que cabría esperar para la disposición *sin*.

Aún hay otro aspecto en el espectro que confirma este tipo de estructura: es el hecho de que las señales correspondientes al anillo ciclohexilo se muestran sistemáticamente más apantalladas que en el caso del ligando libre. Así, el carbono C7 aparece desplazado *ca.* 6 ppm a campo alto, y los cinco carbonos restantes presentan señales en la zona de 35-25 ppm, además, a diferencia de lo que ocurre en el ligando libre, en el que sólo se apreciaban tres señales para estos cinco átomos, ahora se pueden identificar las cinco. Tanto el apantallamiento observado como el hecho de que algunos átomos de carbono del ciclohexilo que se mostraban como equivalentes en el ligando libre, pero no en el complejo ciclometalado, son coherentes con la estructura de "libro semiabierto" en el que el grupo ciclohexilo de cada subunidad se encuentra enfrentado al anillo bencénico de la otra, lo que provoca tanto el apantallamiento como la pérdida de simetría que hace diferenciables a todos sus carbonos.

¹⁵⁰ J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López-Torres, G. Alonso, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 287.

¹⁵¹ (a) P. Stepnicka, I. Cisarova, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1728. (b) C. Navarro-Ranninger, J. López-Solera, V.M. González, J.M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P.R. Raithby, J.R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5181. (c) J.L. García-Ruano, I. López-Solera, J.R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, J.M. Rodríguez, S. Martínez-Carrera, *Organometallics* **1992**, *11*, 3013. (d) B. Teijido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J.M. Ortiueira, J.M. Vila, J.J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 71.

Mediante difusión líquida de *n*-hexano en una disolución del compuesto **2** en diclorometano se ha logrado crecer monocristales aptos para difracción de Rayos X. Estos cristales están constituidos por moléculas dinucleares discretas que poseen una simetría aproximada C_2 con el eje binario situado perpendicularmente al vector Pd(1)-Pd(2), separadas entre sí por las distancias que cabe esperar para interacciones de tipo van der Waals entre ellas (ver tablas **33** y **38**).



Estructura molecular del compuesto **2** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

Como se puede observar en las figuras superiores, cada átomo de paladio se encuentra en un entorno planocuadrado ligeramente distorsionado, constituido por el átomo de nitrógeno del grupo imino, un átomo de carbono en *orto* del anillo bencénico del ligando base de Schiff y dos átomos de oxígeno, uno de cada ligando acetato puente. La configuración molecular de este compuesto es un dímero en disposición *anti*, mantenido a través de dos ligandos acetato puente entre los dos átomos de paladio, y con los dos fragmentos ciclotmetalados en una disposición relativa de "libro semiabierto" que los sitúa cuasiparalelos,

disposición que, como ya se comentó, es la habitual para este tipo de compuestos.¹⁵¹ Todo ello es, por consiguiente, concordante con lo ya deducido a partir de los datos espectroscópicos.

Dado que ambos átomos de paladio están unidos por dos ligandos acetato en disposición relativa *cis*, las bases de Schiff ciclometaladas están forzadas a permanecer muy próximas entre sí en la molécula dimérica. Esto conduce a repulsiones que tienden a alejar ambos fragmentos, situación a la que se opone su enlace al metal. Por ello, los planos de coordinación de ambos átomos de paladio forman un ángulo diedro de 29,3°. Por otra parte, el ángulo diedro formado por los dos ligandos acetato puente es de 87,0°. Los ángulos entre átomos adyacentes en la esfera de coordinación del paladio están en torno a los 90° teóricos, en un rango entre 82,0(2)° y 96,61(19)°, encontrándose la distorsión más acusada en el fragmento ciclometalado, C(1)-Pd(1)-N(1), con un ángulo de 82,0(2)°.

La distancia Pd(1)-Pd(2) es de 2,8922(6) Å, lo cual sugiere que no hay interacción alguna entre ambos átomos, puesto que el radio covalente para el paladio(II) en un entorno planocuadrado es de, aproximadamente, 1,31 Å.¹⁵²

La longitud del enlace paladio-nitrógeno Pd(1)-N(1) es de 2,017(5) Å; cuya magnitud es próxima al valor esperado de 2,011 Å, obtenido a partir de la suma de los radios covalentes de nitrógeno(sp²) y paladio(II), 0,701 y 1,31 Å, respectivamente.¹⁵³ En contraste con esto, la distancia del enlace paladio-carbono Pd(1)-C(1), de 1,965(6) Å, es sustancialmente más corta que el valor de 2,081 Å, esperado de la suma de los radios covalentes de carbono (sp²) y paladio(II), 0,771 y 1,31 Å, respectivamente.¹⁵³ Esto sugiere un cierto grado de carácter de enlace múltiple en la unión Pd-C(aromático), al igual que se ha observado en otros compuestos similares.¹⁵⁴

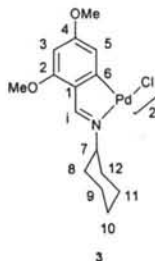
Las dos distancias Pd-O en el entorno de cada átomo de paladio son distintas, poniendo de manifiesto la diferente influencia *trans* del carbono metalado y del átomo de nitrógeno, que provoca el alargamiento de la distancia paladio-oxígeno(*trans*-C), [Pd(1)-O(5)] que es de 2,130(4) Å, con respecto a la distancia paladio-oxígeno(*trans*-N), [Pd(1)-O(3)], de 2,034(4) Å.

Con excepción de los anillos ciclohexilo y los grupos 2,4-metoxilo, el ligando ciclometalado es casi plano: las desviaciones medias del plano de mínimos cuadrados en el anillo fenilo metalado (C1, C2, C3, C4, C5, C6; plano 1), el metalacilo (C1, C6, C7, N1, Pd1; plano 2) y la esfera de coordinación del metal (C1, N1, Pd1, O3, O5; plano 3) son muy pequeñas, con un valor de 0,038, 0,0322 y 0,0189 Å, respectivamente; siendo los ángulos entre dichos planos los siguientes: plano 1/plano 2: 3,5°, plano 1/plano 3: 5,2° y plano 2/plano 3: 2,4°.

¹⁵² M.R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.* **1970**, 3, 91.

¹⁵³ A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.

¹⁵⁴ (a) J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. C. Rodríguez, J.M. Ortigueira, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 267. (b) J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, A. Romar, J.J. Fernández, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, 385.

B. COMPUESTO CICLOMETALADO DÍMERO CON LIGANDOS CLORO PUENTE, **3**


La reacción de metátesis entre el complejo con puentes acetato **2** y cloruro sódico en acetona/agua da lugar al complejo dímérico con ligandos cloro puente **3**.

En el espectro de masas de este compuesto no se han detectado las señales correspondientes al ión molecular, correspondiendo los picos más altos registrados al fragmento $[\text{MH}-\text{Cl}-3(\text{MeO})]^+$, resultado de la pérdida de un ligando cloro y de dos grupos metoxilo por parte del ión pseudomolecular, fragmento que es compatible con la estructura dinuclear propuesta.

Los espectros de IR y de RMN de ^1H de este complejo muestran pocas diferencias con los de **2**, salvo las que resultan de la desaparición del grupo acetato; lo que prueba que se sigue manteniendo la ciclotmetalación del ligando. Sin embargo, cabe señalar que para las señales de los protones bencénicos no se observa el fuerte apantallamiento que la conformación plegada provocaba en el compuesto **2**. Esta observación concuerda con una estructura plana para el compuesto **3**, resultante de la planaridad de la unidad Pd_2Cl_2 , tal y como se ha encontrado sistemáticamente en complejos con halógeno puente.¹⁵⁵

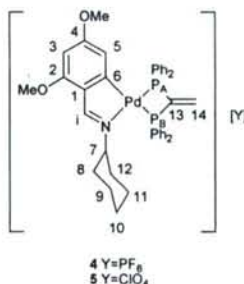
¹⁵⁵ (a) A.J. Davenport, D.L. Davies, J. Fawcett, D.R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3260. (b) A. Crispini, M. Ghedini, F. Neve, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 448, 241.

C. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS DIFOSFINA QUELATO, 4, 5, 62-68

Se ha diseñado una serie de complejos ciclometalados **4**, **5**, **62-68** derivados del ligando **1**, que contienen ligandos difosfina en su esfera de coordinación. Tal y como se comentó en los objetivos de este trabajo (ver Capítulo 1), la reactividad de los ligandos se ve notablemente afectada por la coordinación a un centro metálico, por lo que se han elegido fosfinas que pueden ser susceptibles de sufrir reacciones que permitan su funcionalización.

Por una parte, fosfinas que contienen un doble enlace en su esqueleto carbonado, como son la vdpp (compuestos **4**, **5**), la *cis*-dppe (compuestos **62-64**) y la vdpmp (compuestos **65**, **66**), dado que se ha observado en la bibliografía que la primera de ellas puede sufrir reacciones de adición conjugada cuando se encuentra coordinada a grupos metálicos debido a la modificación de la densidad electrónica sobre los carbonos del doble enlace y adyacentes.

Por otra, las fosfinas dppm (compuesto **67**) y dppa (compuesto **68**), cuyos derivados podrían comportarse como nucleófilos en la reacción con los complejos anteriores, tal y como se describe en el apartado correspondiente.

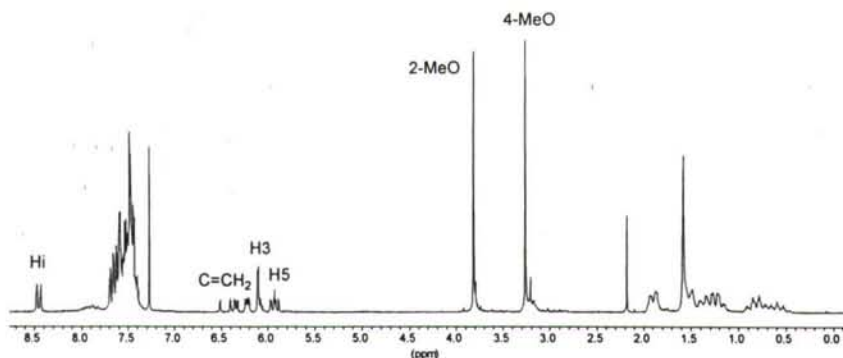


La reacción del compuesto **3** con dos equivalentes de la difosfina 1,1-bis(difenilfosfino)eteno, vdpp, en presencia de hexafluorofosfato amónico o perclorato sódico conduce a los compuestos iónicos **4** y **5**, compuestos que contienen un ligando difosfina actuando como ligando bidentado quelato, tal como se deduce de los hechos que siguen.

Por una parte, el carácter iónico de los complejos concuerda con el valor de su conductividad en disolución 10^{-3} M en acetonitrilo, $163,0 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, propia de electrolitos 1:1.

Por otra, sus espectros de masas muestran el patrón de señales correspondientes al catión complejo $[M^+]$, siendo M^+ el fragmento resultante de la pérdida del contraión.

La naturaleza de éste, PF_6^- (**4**) ó ClO_4^- (**5**), queda demostrada por la presencia en los espectros de IR de las bandas anchas características de tales contraiones, a 850 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , respectivamente; lo que prueba que el contraión de cada uno de estos compuestos procede de la sal añadida durante la síntesis, y no se trata de los iones cloruro liberados durante la ruptura del dímero **3**.

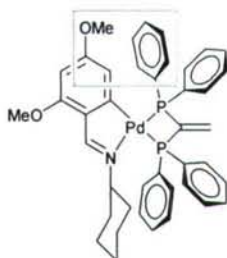
Espectro de RMN de ^1H del compuesto 4

En cuanto a sus espectros de RMN de ^1H , la primera característica a destacar es su gran similitud, ya que las señales de uno y otro difieren menos de 0,01 ppm. Este hecho se justifica teniendo en cuenta el hecho de que la única diferencia entre ambos compuestos es la naturaleza del contraión, que no parece tener un efecto significativo en los entornos químicos de los protones de la molécula. En estos espectros, la señal del protón imínico Hi aparece, a 8,45 ppm, como un doblete [$^4J(\text{PHi})=8,3$ Hz] como consecuencia del acoplamiento con uno de los átomos de fósforo en el entorno de coordinación del átomo de paladio. El valor de esta constante y la comparación con otros compuestos con difosfinas quelato en los que se han llevado a cabo experimentos de irradiación selectiva¹⁵⁶ demuestran que el acoplamiento se produce con el átomo de ^{31}P situado en posición *trans* al N imínico. El multiplete centrado a 5,94 ppm corresponde al protón H5 y se debe al acoplamiento de dicho núcleo con ambos núcleos de fósforo [$^4J(\text{P}_\text{B}\text{H5})=9,3$ Hz; $^4J(\text{P}_\text{A}\text{H5})=7,3$ Hz] y con el protón H3 [$^4J(\text{H3H5})=2,0$ Hz]. La circunstancia de que la constante de acoplamiento mayor sea igual a la suma de las otras dos explica el hecho de que se observen siete picos, y no los ocho que cabría esperar de tres acoplamientos sucesivos. Este fenómeno se manifiesta en muchos de los complejos de esta serie.

Es interesante observar que, tanto la señal del protón H5 como la del grupo 4-MeO, están desplazadas ca. 0,6 ppm a campo alto con respecto a su posición en el compuesto dímero 3. El desplazamiento de estas señales puede justificarse teniendo en cuenta que ambos grupos sufren apantallamiento por parte de las corrientes de anillo de los sustituyentes fenílicos de la difosfina, tal como se puede apreciar en la figura inferior. Este efecto ya se ha observado en otros compuestos ciclotmetalados mononucleares con fosfinas,¹⁵⁷ si bien no es algo que suceda de manera general, ya que, en otros complejos, puede darse el fenómeno contrario, tal y como sucede, por ejemplo, en los complejos dinucleares derivados de los ligandos dobles 44 y 52 (*vide infra*).

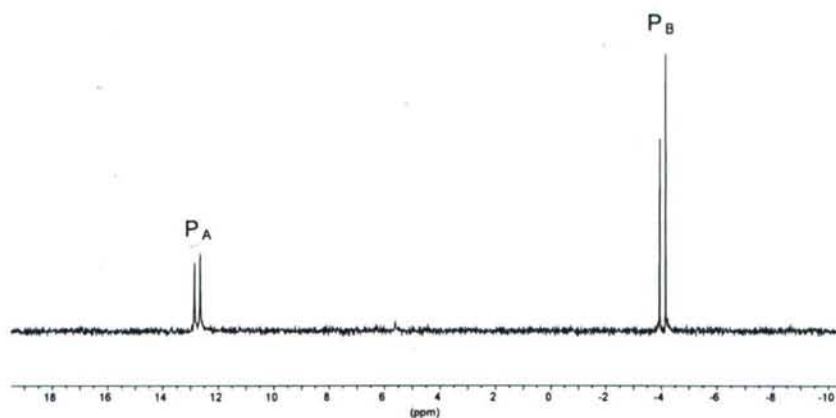
¹⁵⁶ (a) J.M. Vila, M. Gayoso, M. López-Torres, J.J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira, N.A. Bailey, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 129. (b) M. Lousame, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J.M. Vila, A. Suárez, J.M. Ortigueira, J.J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2055.

¹⁵⁷ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, M.T. Pereira, G. Alberdi, D. Vázquez-García, J.J. Fernández, J.M. Vila, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 76.



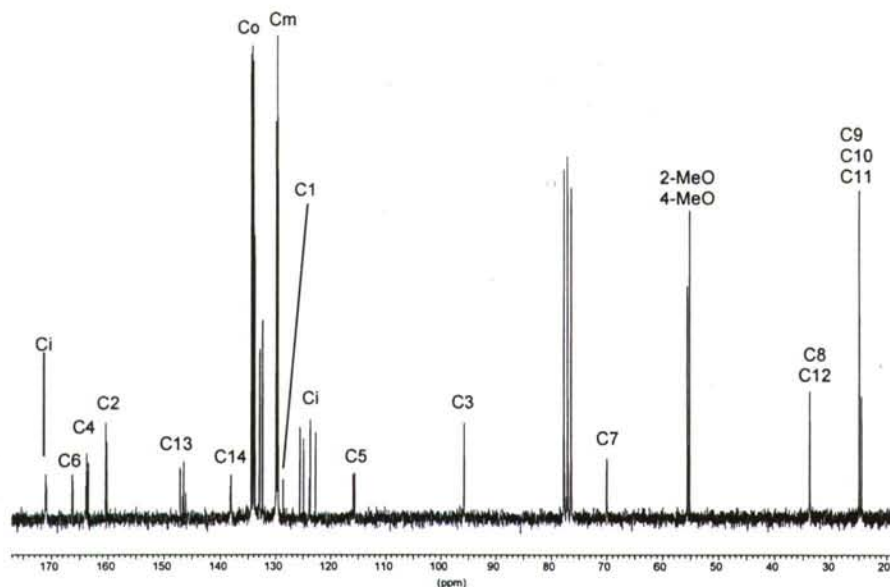
Apantallamiento del grupo 4-MeO y el protón H5 por parte de uno de los anillos fenílicos de la vdpp

Dado que cada uno de los protones vinílicos está en posición *trans* a un átomo de fósforo con entorno químico diferente, no son equivalentes, por lo que aparecen como un complejo multiplete, consecuencia del acoplamiento con ambos núcleos de fósforo y con el protón vinílico geminal.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 4

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestran dos dobletes, corroborando la no equivalencia de ambos núcleos de fósforo. Las señales aparecen en torno a 12,7 ppm [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})=16,9$ Hz, **4**; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})=16,1$ Hz, **5**] y en torno a -4,1 ppm, confirmando que el ligando difosfina actúa como ligando bidentado quelato, y se puede asignar inequívocamente teniendo en cuenta que el ligando de mayor influencia *trans* desplaza la resonancia del fósforo a campo más alto, tal y como se describió en el apartado 2.3.1.4. Por otro lado, en el espectro del compuesto **4** se observa un heptuplete, ca. -147 ppm, [$^2J(\text{PF})=710,0$ Hz], que corresponde al contraión PF_6^- . Esta señal corrobora la presencia dicho contraión, que ya había sido detectado mediante IR. Dicha señal también se puede observar en los compuestos de adición derivados de **4** si se utiliza una ventana de registro suficientemente amplia durante la realización del espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 4

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 4 se observa el desdoblamiento de algunas de las señales debido a los acoplamientos que sufren los núcleos de ^{13}C que se encuentran relativamente próximos a los núcleos de ^{31}P . De esta forma, a 170.9 ppm se observa un triplete correspondiente al carbono azometínico, que se acopla con ambos átomos de fósforo con una constante similar, ca. 3,5 Hz. También la señal de resonancia de los carbonos C6, C5 y C4 se presenta como doblete, debido al acoplamiento con los dos átomos de fósforo no equivalentes. Especialmente interesante es el hecho de que la constante $^2J(\text{P}_\text{B}\text{C6})$ tiene un valor muy alto, de 122,6 Hz; debido a la proximidad y disposición relativa *trans* de ambos núcleos.

Por su parte, las señales de C1 y C2 aparecen como dobletes, acopladas solamente a uno de los núcleos de ^{31}P , mientras que la señal de resonancia de C3 es un singlete, la única del anillo bencénico metalado que no muestra acoplamiento, lo cual es coherente con el hecho de que es el único carbono del anillo que se encuentra a más de tres enlaces de los átomos de fósforo.

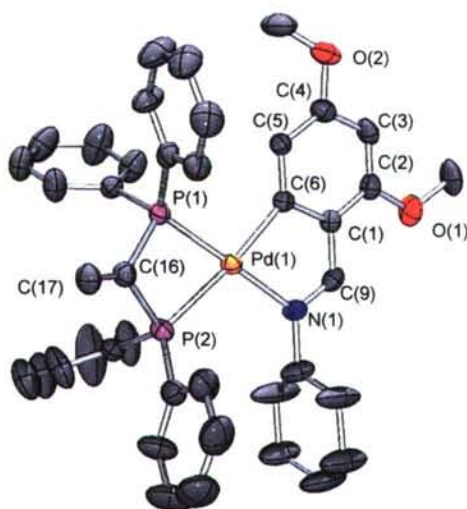
Por lo que respecta a la posición de las señales en el espectro, las variaciones más acusadas respecto a su posición en el ligando libre son para las resonancias de Ci y C6, ≈ 15 y ≈ 35 ppm hacia campo bajo, respectivamente, lo cual confirma que en el compuesto se mantiene el anillo ciclotmetalado. La señal de resonancia del carbono C7 se desplaza 5,8 ppm a campo bajo y aparece como doblete, mientras que las restantes señales correspondientes a los carbonos del anillo ciclohexilo muestran pocas variaciones en su posición.

Sin embargo, destaca el hecho de que los cinco átomos de carbono C8-C12 den lugar a tres señales, análogamente a lo que sucede en el ligando libre, mientras que en el espectro del compuesto **2** aparecen cinco señales. Este hecho puede justificarse si consideramos que los anillos bencilidénico, ciclometalado y quelato se encuentran aproximadamente en un plano que hace químicamente equivalentes algunos de los átomos de carbono del anillo ciclohexilo, presentando la misma señal de resonancia. Por otra parte, el libre giro del anillo ciclohexilo en torno al enlace N-C7 también justificaría el espectro, aunque a la vista de la estructura obtenida por difracción de Rayos X parece difícil que el impedimento estérico debido a los anillos fenílicos de la difosfina (*vide infra*) permita dicha libertad de giro.

La presencia de la fosfina también se demuestra por la aparición en el espectro de dos señales en la zona de carbonos sp^2 , ca. 140 ppm, señales que se asignan a C13 y C14. En el espectro DEPT se comprueba la desaparición de la asignada a C13, mientras que la correspondiente a C14 se invierte, lo que confirma la correcta asignación de las mismas. Es interesante el hecho de que C13 aparezca como doble doblete mientras que C14 lo hace como triplete. Esto parece indicar que el primer núcleo "ve" a ambos átomos de fósforo como no equivalentes, mientras que para C14 el acoplamiento con el átomo de fósforo *trans*-C6 es casi idéntico al que presenta con el *trans*-N.

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de RX de monocristal mediante difusión gaseosa de dietiléter en una disolución del compuesto **4** en cloroformo. Éstos están constituidos por iones moleculares discretos.

En este complejo, el átomo de paladio se encuentra en un entorno planocuadrado ligeramente distorsionado, constituido por un átomo de nitrógeno del grupo imino, un átomo de carbono *orto* del anillo bencilidénico y dos átomos de fósforo de la difosfina, que actúa como ligando quelatante.



Estructura molecular del catión del compuesto **4** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

La suma de los ángulos en el entorno del átomo central es de 359.97° siendo los ángulos más pequeños los de los dos anillos quelato existentes en el entorno del metal, el del fragmento ciclotmetalado, C(6)-Pd(1)-N(1), de 81,0(3)°, y el del ligando difosfina, P(1)-Pd(1)-P(2), de 73,27(7)°. Los requerimientos del anillo de cuatro miembros de la difosfina quelatada también llevan al ángulo P(1)-C(16)-P(2) a un valor de 98,4(4)°, valor más bajo que el esperado para un ángulo de enlace P-C(sp²)-P y, desde luego, menor que el valor de 118,4° correspondiente en la vdpp libre.¹⁵⁸

La distancia paladio-nitrógeno es de 2,094(6), más larga que el valor esperado,¹⁵³ de 2,011 Å, lo que refleja la influencia *trans* del átomo de fósforo de la difosfina.¹⁵⁹ Sin embargo, la distancia paladio-carbono, 2,029(7), es solamente un poco menor que el valor de 2,081 Å esperado, lo cual pone de nuevo de manifiesto, al igual que ocurría en el compuesto **2**, un carácter parcial de enlace múltiple; aunque menor que en dicho compuesto, lo que refleja la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo.¹⁶⁰

Las distancias de enlace paladio-fósforo son más cortas que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, 2,41 Å, indicando un cierto carácter parcial de doble enlace entre ambos átomos por donación $\pi^*_{\text{fosfina}} \leftarrow d\pi_{\text{Pd}}$, efecto que se ha encontrado también en compuestos similares.¹⁶¹ La mayor influencia *trans* del carbono respecto al nitrógeno se observa claramente en la mayor longitud de la distancia de enlace Pd-P(*trans*-C) [Pd(1)-P(1), 2,257(2) Å], sobre la distancia Pd-P(*trans*-N) [Pd(1)-P(2)], 2,370(2) Å].

La desviación media del plano de mínimos cuadrados del anillo fenílico metalado (C1, C2, C3, C4, C5, C6; plano 1) es de tan sólo 0,0069 Å y la del plano del metalaciclo (Pd1, C1, C6, C9, N1; plano 2) es 0,0074 Å. El ángulo diedro entre ambos planos es de 4,2°.

Sin embargo, el anillo quelato de la difosfina [Pd(1), P(1), P(2), C(16)] no es plano, presentando una desviación media de 0,1329 Å respecto del ideal, ya que C(16) se encuentra -0,4405 Å fuera del plano formado por el centro metálico y los átomos de fósforo (Pd(1), P(1), P(2), plano 3), mientras que C(17) se encuentra aún más lejos, -1,0606 Å, de dicho plano.

Los ángulos entre el plano 3 y los anteriores son los siguientes: plano 1/plano 3: 6,0°, plano 2/plano 3: 1,8°.

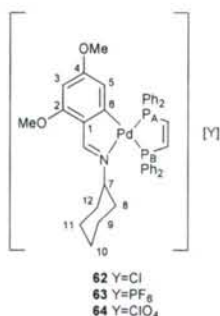
La distancia de enlace del grupo vinilo, C(16)-C(17), es 1,301(10) Å, lo cual está dentro de lo esperado para un enlace doble carbono-carbono (ca. 1,33 Å) y es un poco más corto que el valor encontrado en la vdpp libre, 1,340 Å.¹⁵⁸

¹⁵⁸ H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2372.

¹⁵⁹ J.M. Vila, M. Gayoso, M. López-Torres, J.J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira, N.A. Bailey, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 129.

¹⁶⁰ (a) A. Suárez, J.M. Vila, E. Gayoso, M. Gayoso, W. Hiller, A. Castiñeiras, J. Strähle, *Z. Inorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 213. (b) J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J.J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 31.

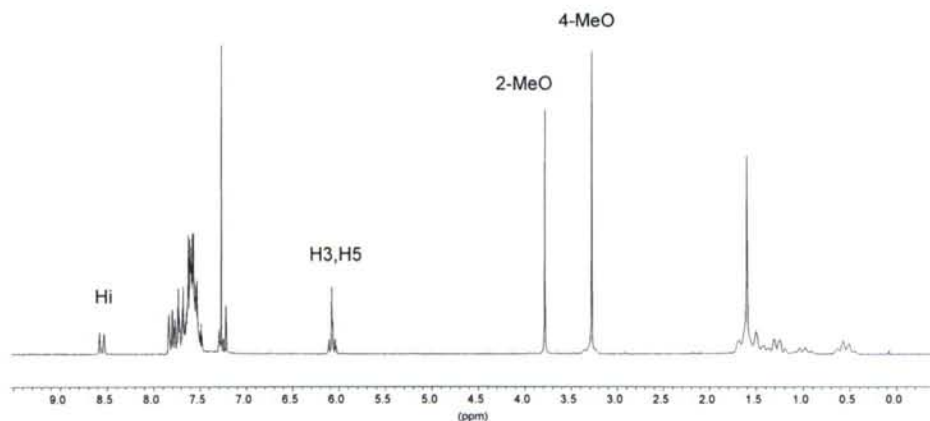
¹⁶¹ R. Bosque, C. López, X. Solans, M. Font-Bardí, *Organometallics* **1999**, *18*, 1267.



La reacción del complejo ciclotetralado con ligandos cloro puente **3** con la difosfina *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno, *cis*-**dppe**, en relación molar 1:2 lleva a la obtención del compuesto **62**. Cuando la misma reacción se lleva a cabo en presencia de exceso de hexafluorofosfato o perclorato se forman los compuestos **63** y **64**, respectivamente.

Los espectros de masas de todos ellos muestran su pico más intenso a 747 uma/e, con un patrón isotópico que se corresponde con el simulado para el ión molecular.

En sus espectros de infrarrojo se observa la banda característica de la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ ca. 1577 y, en el caso de los compuestos **63** y **64**, también se observa la banda correspondiente al anión hexafluorofosfato y perclorato, respectivamente. Este hecho permite corroborar que, en cada caso, el producto precipita con el contraión deseado.

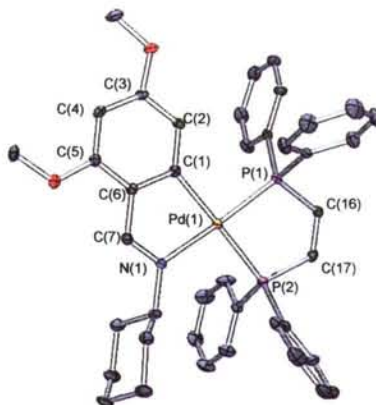


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **63**

En los espectros de RMN de ^1H de estos tres compuestos, la presencia de la difosfina coordinada se evidencia en la señal correspondiente al protón imínico, Hi, que aparece como doblete [$^4J(\text{P}_\text{A}\text{H}_\text{i}) = \text{ca. } 8,3\text{Hz}$], debido al acoplamiento con el átomo de fósforo *trans*-N, en torno a 8,55 ppm; acoplamiento que también afecta a la señal correspondiente al protón H5, que se observa como multiplete, solapado con el doblete correspondiente a H3. Y por último, por la presencia de las señales correspondientes a los protones del fragmento etilénico, $\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}$, que aparecen como un multiplete en torno a 7,36 ppm.

Por otra parte, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestran dos señales doblete, el correspondiente a P_A ca. 61,5 ppm [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = \text{ca. } 10\text{ Hz}$] y el que se asigna a P_B ca. 52,3 ppm.

Como se puede observar, los desplazamientos químicos de estas señales son más altos que los observados en el derivado de la **vdpp**; hecho que se puede explicar mediante el efecto de anillo;¹⁶² puesto que el nuevo quelato es de cinco miembros, mientras que el formado por la **vdpp** es sólo de cuatro.



Estructura molecular del catión del compuesto **62** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

Por recristalización de **62** en diclorometano/hexano se han obtenido monocristales aptos para la resolución de la estructura por difracción de Rayos X.

La unidad asimétrica del cristal está formada por una molécula del catión complejo y un anión cloruro.

El entorno de coordinación en torno al átomo de paladio viene determinado por el nitrógeno imínico y el carbono C1 del ligando base de Schiff y ambos átomos fósforo de la difosfina en una disposición planocuadrada ligeramente distorsionada: El plano [Pd(1), C(1), N(1), P(1), P(2)] presenta una desviación media de 0,0556 Å; y aunque la suma de ángulos en torno del átomo de paladio es de 360°, el ángulo C(1)-Pd(1)-N(1), de 81,30(18)° presenta una notable diferencia respecto al ángulo teórico de 90°.

La distancia Pd(1)-N(1) es de 2,096(4) Å, más larga que el valor esperado de 2,011 Å, lo que refleja la influencia *trans* de átomo de fósforo de la difosfina. Sin embargo, la distancia paladio-carbono Pd(1)-C(1) es de 2,064(5) Å, un poco menor que el valor esperado de 2,081 Å, lo cual indica un carácter parcial de enlace múltiple (*vide supra*).

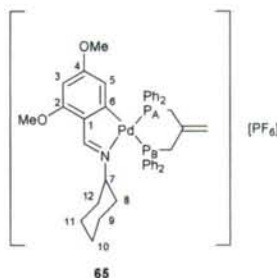
Las distancias Pd(1)-P(1) y Pd(1)-P(2) son de 2,2375(14) y 2,3295(14) Å, respectivamente, ambas más cortas que la suma de los radios covalentes, 2,41 Å, indicando nuevamente un carácter parcial de doble enlace, por retrodonación de densidad electrónica del átomo de paladio a los orbitales π del átomo de fósforo. La mayor distancia de enlace en el segundo caso respecto al primero se puede justificar teniendo en cuenta la mayor influencia

¹⁶² P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *18*, 229.

trans del átomo de carbono [situado en *trans* a P(2)] respecto al de nitrógeno [situado en *trans* a P(1)].

Se observa también que el anillo ciclometalado [C(1), C(6), C(7), N(1), Pd(1)] y el anillo quelato de la fosfina [Pd(1), P(1), P(2), C(16), C(17)] son prácticamente planos, ya que las desviaciones medias respecto a los correspondientes planos de mínimos cuadrados son de 0,0122 y 0,0390 Å, respectivamente. Además, son casi coplanares, puesto que el ángulo diedro que forman es de 6,3°.

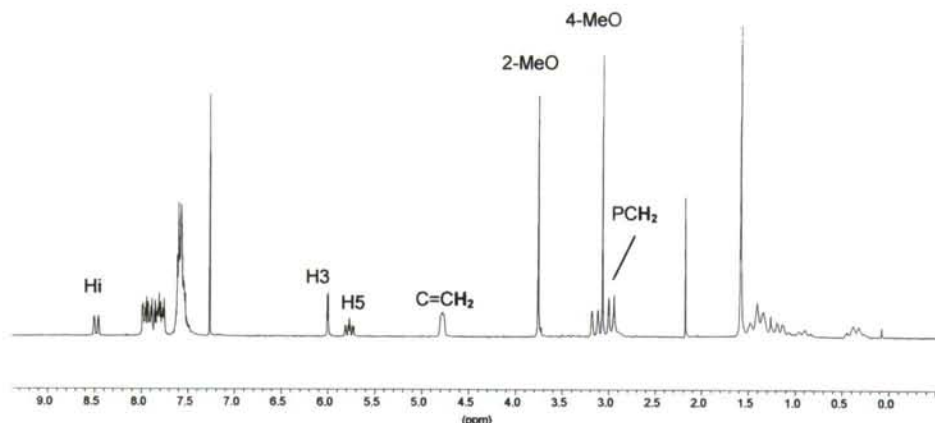
Por otra parte, la distancia de enlace C(16)-C(17) es de 1,329(7) Å, típica de un doble enlace carbono-carbono. Cuando se compara esta estructura con la del compuesto **41** (que presenta un anillo quelato de cinco miembros formado por la difosfina **dppe** coordinada) se observa que la existencia de dos átomos de carbono con hibridación sp^2 entre ambos átomos de fósforo permite que dicho anillo presente una conformación plana, mientras que, si los dos átomos puente presentan hibridación sp^3 , como ocurre en **41**, el anillo debe flexionarse para poder adaptarse a unos ángulos de enlace en el carbono que se alejan más de los ideales para el anillo de cinco miembros.



El complejo **3** también reacciona con el 1,1-bis(difenilfosfinometil)eteno, **vdppm**, en relación molar 1:2 y en presencia de exceso de hexafluorofosfato amónico, dando lugar al compuesto **65**.

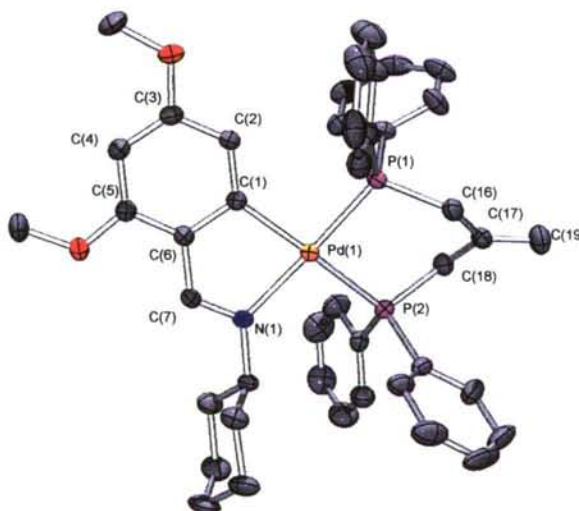
Su espectro de masas es coherente con la estructura indicada arriba, pues la señal de más intensidad coincide en su relación masa/carga y en su patrón isotópico con la correspondiente a la del catión complejo, mientras que el espectro IR muestra las bandas características de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{PF}_6)$, a 1577 y 850 cm^{-1} , respectivamente.

El RMN de ^1H también concuerda con la estructura propuesta, y resulta muy similar al observado para el compuesto **4**, destacando como principal diferencia el desplazamiento químico del multiplete correspondiente a los protones del grupo vinilo de la difosfina, que aparecen a 4,79 ppm, mientras que en el compuesto **4** lo hacían a 6,36 ppm. Se puede racionalizar esta diferencia teniendo en cuenta que la presencia de un grupo metileno entre el grupo vinilo y cada átomo de fósforo provoca un menor efecto inductivo de los átomos de fósforo respecto al compuesto **4**, además de evitar la conjugación entre los dos átomos de carbono del grupo vinilo, con hibridación sp^2 , con los átomos de fósforo, lo que forzosamente ha de provocar cambios sustanciales en la distribución electrónica de la estructura π del doble enlace.

Espectro de RMN de ^1H del compuesto **65**

Por lo que respecta a la espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, las resonancias correspondientes a P_A y P_B aparecen como sendos dobletes a 29,4 y 5,6 ppm [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})=55,9$ Hz], respectivamente.

La recrystalización de **65** en diclorometano/hexano ha permitido la obtención de monocristales aptos para difracción de RX. Su unidad asimétrica está formada por dos aniones hexafluorofosfato y dos moléculas del catión complejo, de características estructurales muy similares, por lo que sólo se comentará la de una de ellas.

Estructura molecular del catión del compuesto **65** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

Tal como representa la figura, el entorno de coordinación en torno al átomo de paladio es plano cuadrado ligeramente distorsionado, compuesto por el átomo de carbono metalado C(1), el átomo de nitrógeno imínico N(1) y los dos átomos de fósforo de la difosfina, P(1) y P(2). El plano [Pd(1), C(1), N(1), P(1), P(2)] presenta una desviación media de 0,1196 Å, notablemente mayor que en otros compuestos ciclotmetalados, con una desviación máxima respecto al plano de mínimos de cuadrados de -0,1662 Å en el caso de C1.

Aunque la suma de ángulos en torno del átomo de paladio es de 361° , valor próximo al teórico, el ángulo C(1)-Pd(1)-N(1), de $81,67(13)^\circ$ presenta una notable diferencia respecto al ángulo teórico de 90° . En este caso, el anillo quelato de seis miembros permite que el ángulo P(1)-Pd(1)-P(2), de $89,51(4)^\circ$, se aproxime al teórico.

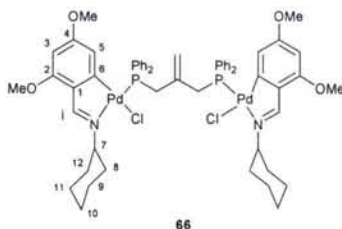
La distancia Pd(1)-N(1) es de $2,122(3)$ Å, más larga que el valor esperado de $2,011$ Å, lo que refleja la influencia *trans* de átomo de fósforo de la difosfina. Sin embargo, la distancia paladio-carbono Pd(1)-C(1) es de $2,073(4)$ Å, un poco menor que el valor esperado de $2,081$ Å, lo cual indica un carácter parcial de enlace múltiple (*vide supra*).

Las distancias Pd(1)-P(1) y Pd(1)-P(2) son de $2,2595(10)$ y $2,3583(10)$ Å, respectivamente, ambas más cortas que la suma de los radios covalentes, $2,41$ Å, indicando nuevamente un carácter parcial de doble enlace, por retrodonación de densidad electrónica del átomo de paladio a los orbitales π del átomo de fósforo. La mayor distancia de enlace en el segundo caso respecto al primero se puede justificar teniendo en cuenta la mayor influencia *trans* del átomo de carbono [situado en *trans* a P(2)] respecto al de nitrógeno [situado en *trans* a P(1)].

El fragmento ciclometalado es prácticamente plano. Las desviaciones medias respecto al plano de mínimos cuadrados de los átomos del anillo bencénico [C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)] y de los átomos del anillo ciclometalado [C(1), C(6), C(7), N(1), Pd(1)] son de $0,0061$ y $0,0155$ Å, respectivamente, formando entre sí un ángulo de $2,0^\circ$.

Se observa que los átomos C(17) y C(19) se encuentran sensiblemente apartados del plano definido por [Pd(1), P(1), P(2)], $-0,2777$ y $-0,5656$ Å, respectivamente.

Como vemos, la vdpmp coordinada presenta marcadas diferencias estructurales con la vdpp, diferencias que, como ya se ha visto al discutir sus espectros de RMN, afectan también a la distribución de su nube electrónica. Tanto las unas como las otras podrían guardar relación con la diferente activación de estas especies, tal como se verá posteriormente, al hablar de las reacciones de adición nucleófila al doble enlace de la fosfina coordinada.

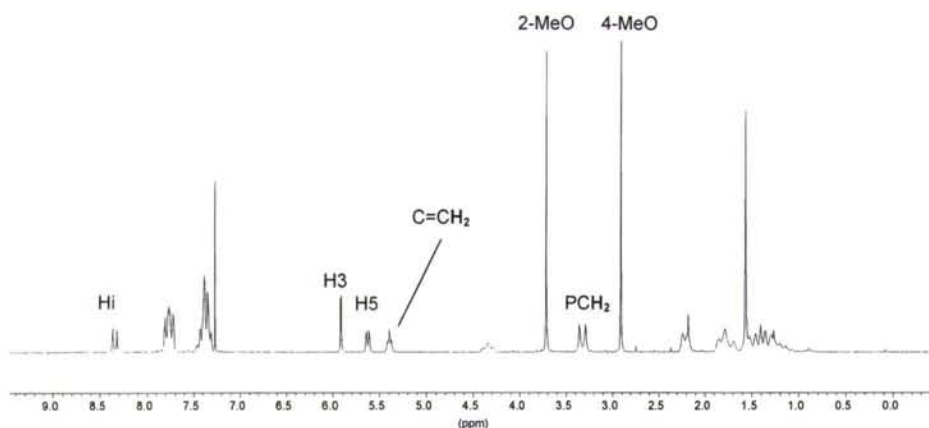


En un intento de modificar la densidad electrónica sobre el doble enlace de esta difosfina, se ha preparado también el compuesto **66**, mediante la reacción del compuesto **3** con la vdpmp en relación molar 1:1. En esta especie los ligandos cloro puente han pasado a actuar como ligandos terminales, y la difosfina actúa como ligando bidentado puente intermolecular, unido a los dos átomos de paladio.

En su espectro de masas no se observa el ión molecular, pero se aprecian varios picos correspondientes a diferentes fragmentos de la molécula. De esta manera, una señal a 1165

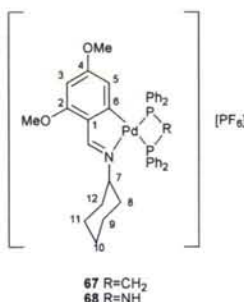
uma/e (7% BPI) se asigna al fragmento resultante de la pérdida de uno de los ligandos cloro puente; el pico más intenso, que aparece centrado a 776 uma/e corresponde al fragmento $[M-2Cl-(L-H)-Pd]^+$ y un tercer pico, a 530 uma/e (28% BPI), fue asignado al fragmento constituido por un átomo de paladio y una molécula de difosfina, representado por $[Pd(PP)]^+$.

El espectro de IR muestra una banda fuerte a 1581 cm^{-1} , característica del grupo imino, y el espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ presenta un singlete a 31,5 ppm, lo que confirma que el ligando difosfina está actuando como ligando bidentado puente, ya que ambos átomos de fósforo se encuentran coordinados y son químicamente equivalentes.



Espectro de RMN de 1H del compuesto **66**

El protón H5 aparece en el espectro de RMN de 1H como un doblete a 5,62 ppm [$^4J(PH5)=13,7\text{ Hz}$; $^2J(H3H5)=1,9\text{ Hz}$], debido a los acoplamientos correspondientes con el átomo de fósforo y con H3, lo cual resulta una diferencia sustancial con respecto a los compuestos que contienen un ligando difosfina actuando como ligando bidentado quelato, ya que el acoplamiento de ambos átomos de fósforo provocaba que H5 apareciese como un multiplete.



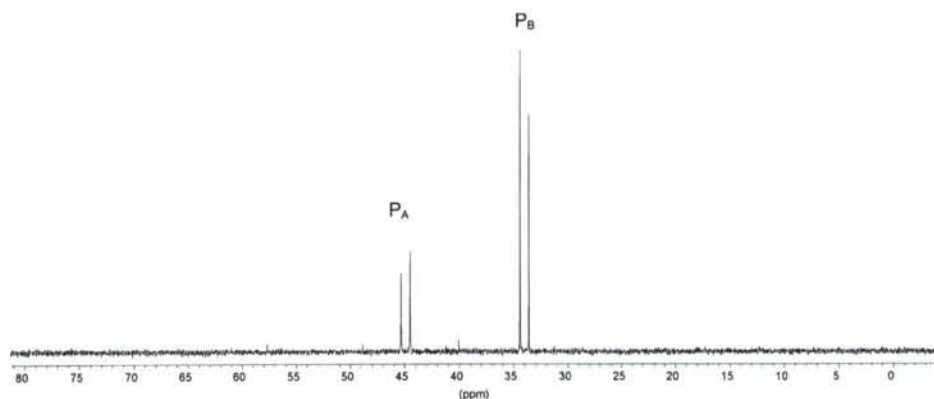
Por otra parte, como ya se ha comentado, se ha pensado en la posibilidad de funcionalizar alguno de nuestros sustratos ciclotmetalados mediante su coordinación a difosfinas que contengan un grupo capaz de actuar, a su vez, como nucleófilo, a fin de ensayar su posible adición sobre el doble enlace de la difosfina coordinada en los compuestos anteriores, dando lugar así a nuevas tetrafosfinas. A este fin, se han sintetizado los complejos

67 y **68**. El primero de ellos podría ser desprotonado en el puente CH_2 con metillitio, generando así un anión reactivo frente a electrófilos,¹⁶³ mientras que el segundo podría comportarse directamente como tal a través del par electrónico solitario átomo de nitrógeno puente entre los dos átomos de fósforo.

Los compuestos **67** y **68** se prepararon por reacción del ligando ciclotmetalado dímero con puentes cloro **3** con las difosfinas bis(difenilfosfino)metano, **dppm**, y bis(difenilfosfino)amina, **dppa**, respectivamente, en relación molar 1:2 y en presencia del anión hexafluorofosfato.

El pico más intenso de los espectros de masas de ambos compuestos se asigna al catión complejo, lo cual corrobora la estructura propuesta en la figura superior. Además, los espectros de infrarrojo certifican, una vez más, que el grupo imino sigue coordinado al átomo de paladio a través del par solitario del átomo de nitrógeno. También se observa la banda correspondiente al contraión hexafluorofosfato y, en su caso, la banda característica de la vibración $\nu(\text{N-H})$, que aparece a 3312 cm^{-1} .

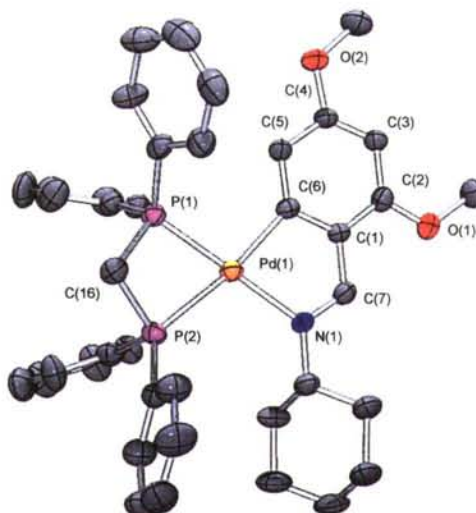
Los espectros de RMN de ^1H son coherentes con la estructura propuesta, y cabe destacar, para el compuesto **67**, la señal correspondiente al grupo metileno de la difosfina, que aparece como un doblete a 4,28 ppm [$^2J(\text{P}_\text{B}\text{H})=11,2\text{ Hz}$; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{H})=8,3\text{ Hz}$].



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **68**

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los dos compuestos son sustancialmente diferentes, pues el desplazamiento químico de las señales de ambos átomos de fósforo dependen fuertemente de la naturaleza del átomo puente entre ellos. Así, el espectro del compuesto **67** presenta dos dobletes a $-8,0\text{ ppm}$ [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})=61,0\text{ Hz}$] y $-30,3\text{ ppm}$, asignados a P_A y P_B , respectivamente, mientras que estos dos núcleos aparecen, en el espectro de **68**, a $44,9\text{ ppm}$ [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})=66,1\text{ Hz}$] y $33,9\text{ ppm}$.

¹⁶³ J. Ruiz, V. Riera, M. Vivanco, S. García-Granda, M.R. Díaz, *Organometallics* **1998**, *17*, 4562.



Estructura molecular del catión del compuesto **67** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

La recrystalización de **67** en diclorometano/hexano ha permitido crecer monocristales adecuados para su estudio mediante difracción de RX. La unidad asimétrica del cristal está formada por una molécula del catión complejo y un anión hexafluorofosfato.

El entorno de coordinación en torno al átomo de paladio es plano cuadrado ligeramente distorsionado, compuesto por el átomo de carbono metalado C(6), el átomo de nitrógeno imínico N(1) y los dos átomos de fósforo de la difosfina, P(1) y P(2). El plano [Pd(1), C(6), N(1), P(1), P(2)] presenta una desviación media de 0,0355 Å.

Los ángulos C(6)-Pd(1)-N(1), de 81,5(3)°, y P(1)-Pd(1)-P(2), de 71,86(8)°, presentan diferencias muy significativas respecto al ángulo teórico de 90°, debido a la tensión de anillo de ambos ligandos, el ciclometalado en el primer caso y la difosfina, de cadena muy corta, en el segundo.

La distancia Pd(1)-N(1) es de 2,082(6) Å, más larga que el valor esperado de 2,011 Å, lo que refleja la influencia *trans* del átomo de fósforo de la difosfina. Sin embargo, la distancia paladio-carbono Pd(1)-C(1) es de 2,062(8) Å, un poco menor que el valor esperado de 2,081 Å, lo cual indica un carácter parcial de enlace múltiple (*vide supra*).

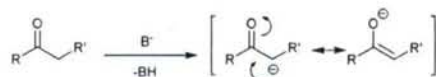
Las distancias Pd(1)-P(1) y Pd(1)-P(2) son de 2,248(2) y 2,369(2) Å, respectivamente, ambas más cortas que la suma de los radios covalentes, 2,41 Å, indicando nuevamente un carácter parcial de doble enlace, por retrodonación de densidad electrónica del átomo de paladio a los orbitales π del átomo de fósforo. La mayor distancia de enlace en el segundo caso respecto al primero se puede justificar teniendo en cuenta la mayor influencia *trans* del átomo de carbono [situado en *trans* a P(2)] respecto al de nitrógeno [situado en *trans* a P(1)].

El fragmento ciclometalado es prácticamente plano. Las desviaciones medias respecto al plano de mínimos cuadrados de los átomos del anillo bencénico [C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6); plano 1] y de los átomos del anillo ciclometalado [C(1), C(6), C(7), N(1), Pd(1); plano 2] son de 0,0096 y 0,0118 Å, respectivamente, formando entre sí un ángulo de 3,2°.

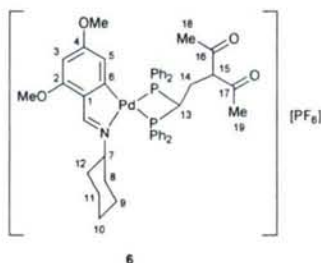
Por otra parte, el anillo de cuatro miembros formado por la difosfina quelato coordinada también es prácticamente plano, con un desviación media del plano [Pd(1), P(1), C(16), P(2); plano 3] de 0,184 Å. Los ángulos entre planos son los siguientes: plano 1/ plano 3, 10,1°; plano 2/ plano 3, 11,4°.

D. COMPUESTOS DE ADICIÓN CON FORMACIÓN DE ENLACE C-C, 6-23

Uno de los objetivos más importantes del presente trabajo era estudiar la posible funcionalización de las difosfinas coordinadas a fragmentos ciclotmetalados mediante reacciones de adición conjugada de diversos nucleófilos al doble enlace de éstas. Así, la reacción de los complejos **4** y **5** con diversos compuestos orgánicos que contienen uno o dos grupos carbonilo conduce a la formación de productos de adición, **6-23**, con formación de un nuevo enlace entre el carbono vinílico terminal de la difosfina vdpp presente en los precursores **4/5** y un carbono en posición α al grupo (o grupos) carbonilo del compuesto orgánico. La mayor parte de estas reacciones se llevan a cabo en cloroformo anhidro a 45°C y en presencia de una base en cantidad catalítica, que facilita la desprotonación del mencionado carbono α aprovechando la acidez que le confiere la proximidad del grupo carbonilo, que estabiliza por resonancia al carbanión resultante:



En el caso de compuestos 1,3-dicarbónicos la reacción se llevó a cabo en presencia de carbonato sódico, que también resultó eficaz para forzar la adición del compuesto **20**, que contiene un grupo carbonilo y un grupo sulfonilo. En cambio, para la obtención del compuesto **21**, que tiene lugar mediante la adición de un compuesto monocarbónico (acetona), fue necesario recurrir al empleo de una base más fuerte, como el *tert*-butoxido potásico.

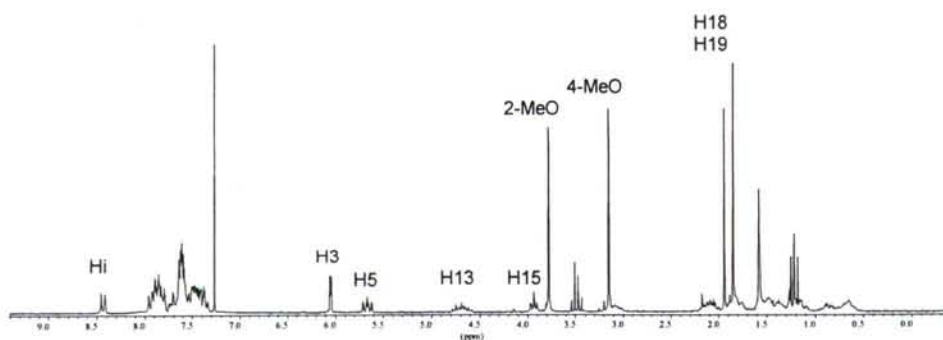


La reacción durante 2 horas a 45°C de **4** con acetilacetona, un derivado 1,3-dicarbónico simétrico, en cloroformo anhidro, bajo atmósfera inerte y en presencia de carbonato sódico en cantidad catalítica conduce al compuesto **6** en alto rendimiento (95%). En cambio, los intentos de sintetizar esta sustancia en ausencia de una base no tuvieron éxito.

El espectro de masas del compuesto muestra, en torno a m/z 848, una señal intensa que responde al patrón isotópico del catión complejo.

Las bandas de absorción en 1725 cm^{-1} y 1705 cm^{-1} en el espectro de IR son consistentes con la presencia de los dos grupos carbonilo, tal y como se describió en el apartado 2.3.1.2.C.

El espectro de RMN de ^1H muestra diferencias sustanciales con respecto al del compuesto de partida, cabiendo destacar la señal multiplete, ca. 4,60 ppm, correspondiente al protón H13: su posición a campo bajo se justifica por el hecho de que el carbono al que se encuentra unido está, a su vez, enlazado a dos átomos de fósforo. La presencia de dichos átomos y de un grupo metileno vecinal provocan los lógicos y esperados acoplamientos, cuyo resultado final es una señal ancha característica que se repite en todos los compuestos de adición. A este respecto, la otra característica que distingue claramente los espectros de los compuestos de adición del espectro del reactivo **4** es la desaparición del multiplete a 6,36 ppm correspondiente a los protones vinílicos que existía en el espectro de este complejo, ya que su señal de resonancia pasa a campo alto (ver apartado 2.3.1.3.), solapándose con las señales de los protones del anillo ciclohexilo.



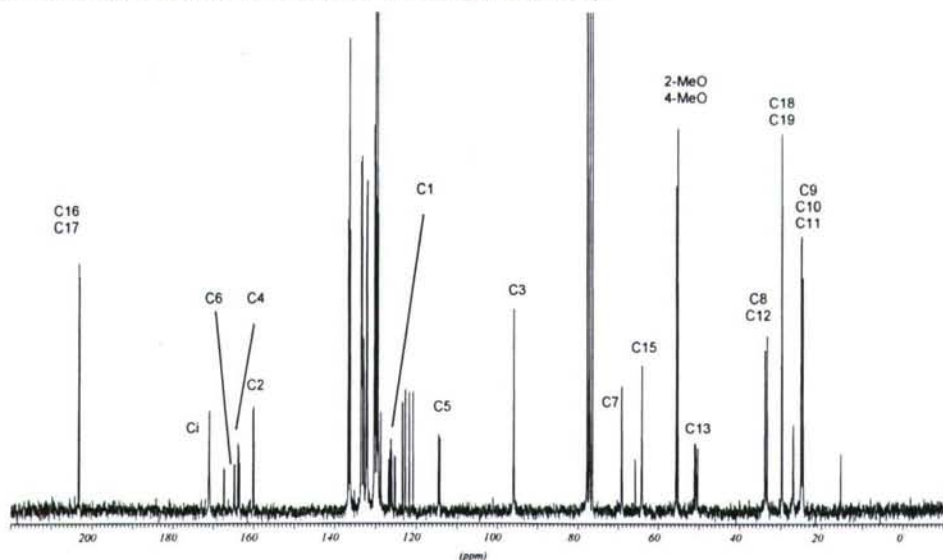
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **6**

Las señales de los protones del fragmento 1,3-dicarbonílico se distinguen claramente: una señal triplete a 3,94 ppm [$^3J(\text{H14H15})=3,8\text{ Hz}$] se asigna al protón H15 y dos singletes, a 1,94 y 1,85 ppm, se asignan a los grupos H18 y H19 (COMe), lo que viene a indicar que el entorno químico de los dos grupos metilo es diferente, posiblemente debido a la existencia de impedimentos estéricos que limitan la libre rotación, ya que la molécula sólo posee un centro estereogénico, y por lo tanto no es posible la formación de diastereoisómeros.

Por lo que respecta al resto de señales, el doblete a 8,43 ppm [$^4J(\text{PHi})=7,8\text{ Hz}$] corresponde al protón Hi y el doblete a 6,04 ppm [$^4J(\text{H3H5})=2,0\text{ Hz}$] se asigna al protón H3. El multiplete a 5,67 ppm corresponde a H5, y se encuentra desplazado 0,27 ppm a campo alto respecto al compuesto de partida, **4**. Dicho protón se encuentra acoplado con los dos átomos de fósforo y con H3, lo que explica el alto grado de desdoblamiento que presenta su señal, de la que se pueden deducir las constantes de acoplamiento [$^4J(\text{P}_{\text{trans}}\text{H5})=9,8\text{ Hz}$; $^4J(\text{P}_{\text{cis}}\text{H5})=7,8\text{ Hz}$; $^4J(\text{H3H5})=2,0\text{ Hz}$].

Por otra parte, los singletes a 3,79 ppm y ca. 3,14 ppm corresponden a los grupos 2-MeO y 4-MeO, respectivamente. El grupo 2-MeO aparece aproximadamente en el mismo valor de desplazamiento químico que presentaba antes de la adición. Por el contrario, el grupo 4-MeO se desplaza ca. 0,10 ppm a campo alto respecto a la señal correspondiente en el espectro de **4**, un valor no muy alto pero que aparece de manera uniforme en todos los compuestos de adición. Este hecho, junto con el desplazamiento análogo que presentaba el protón H5, permite postular que en el compuesto de adición alguno de los anillos fenílicos del grupo difenilfosfino *trans*-N ejerce un mayor efecto de apantallamiento, aproximándose al fenilo del ligando ciclometalado en mayor medida que en el compuesto con vdpp quelato, quizás motivado por el cambio de hibridación del carbono C13 y por la presencia de un sustituyente más o menos voluminoso sobre el carbono C14 de la fosfina coordinada.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestra dos dobletes asignados a los dos átomos de fósforo no equivalentes, desplazados a campo alto respecto a las del reactivo **4**, sobre todo en el caso de la señal correspondiente al átomo P_B , que se desplaza ca. 4 ppm. No obstante, la diferencia más significativa en el espectro de los productos de adición respecto al espectro del reactivo es, sin duda, el aumento de la constante de acoplamiento $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$, que en este caso pasa de un valor de 16,9 Hz a 55,1 Hz (ver epígrafe 2.3.1.4).



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **6**

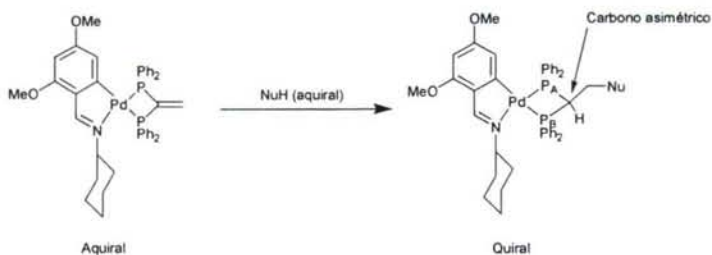
El espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **6** puede ser analizado en función de las distintas partes de la molécula. Las señales correspondientes a los átomos C13 y C14 se encuentran ahora en la zona de átomos de carbono sp^3 , apareciendo como dobles dobletes a 50,7 ppm y triplete a 26,9 ppm, respectivamente. El espectro DEPT confirma la asignación por la inversión que presenta la señal a 26,9 ppm. El desplazamiento de estas señales ca. 100 ppm a campo alto confirma el cambio de hibridación y, por lo tanto, la estructura propuesta.

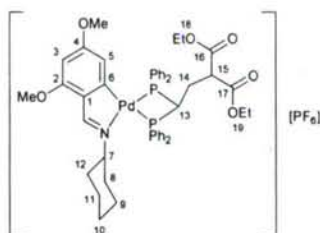
Por otra parte se pueden asignar las señales correspondientes al fragmento derivado de la acetilacetona. La señal de C15 aparece como triplete a 64,1 ppm, y se mantiene en el espectro DEPT. Muy desplazadas a campo bajo, en la zona de los grupos carbonilo, aparecen las señales correspondientes a C16 y C17, a 203,3 y 203,1 ppm. Asimismo, dos resonancias a 29,7 y 29,6 ppm se asignan a C18 y C19; lo cual corrobora la observación realizada en el RMN de ^1H de que los dos grupos acetilo presentan diferente entorno químico.

Por lo que respecta a las señales correspondientes a los seis átomos de carbono del anillo bencénico, C1-C6, y sus sustituyentes metoxilo no muestran diferencias significativas con las señales equivalentes en el espectro del compuesto **4**. Esto es coherente con una reacción de adición sobre el enlace vinílico que, en principio, apenas afecta al entorno químico de los átomos de carbono de la imina ciclotmetalada.

Por otra parte, los seis átomos de carbono del anillo ciclohexilo C7-C12 muestran seis señales diferenciadas, lo que parece indicar que la reacción de adición ha roto la simetría que se observaba respecto al plano constituido por los anillo benzal, ciclotmetalado y quelato (ver discusión de RMN del compuesto **4**). Esta observación es coherente con la estructura propuesta, en la que el átomo de carbono C13 se ha transformado en un carbono quiral al sufrir la adición, razón por la cual los entornos químicos a ambos lados del citado plano son diferentes: hacia un lado se encuentra orientado el átomo de hidrógeno unido a C13, mientras que hacia el otro lado se orienta el fragmento dicarbonílico. El producto de reacción es una mezcla racémica, pero en cada enantiómero deben existir entornos químicos diferentes a cada lado del plano citado.

Cabe destacar que ni el complejo de partida **4** ni la acetilacetona poseen ningún carbono asimétrico, por lo que no existe estereoisomería de ningún tipo en ninguno de los dos reactivos. Sin embargo, es muy interesante el hecho de que la adición de un nucleófilo sobre el enlace vinílico genere un nuevo carbono quiral (ver figura inferior). Por lo tanto, el compuesto **6** es una mezcla racémica de los dos enantiómeros que, lógicamente, no son distinguibles por técnicas convencionales de RMN.





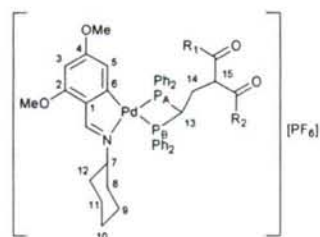
7

Bajo condiciones de reacción similares a las de la síntesis del complejo **6**, la reacción del compuesto **4** con malonato de dietilo, un 1,3-diéster simétrico, conduce a una mezcla 7:3, (calculado a partir de las integrales del espectro de RMN de ^1H) del compuesto **7** (en ca. 60% de rendimiento respecto a **7**) y el complejo de partida, presumiblemente como consecuencia del carácter menos ácido de este nucleófilo comparado con la acetilacetona.

Se han ensayado diversas condiciones de reacción, aumentando el tiempo de reacción, elevando la temperatura o empleando un mayor exceso de reactivo, sin que en ninguno de los casos se observase una mejora en el rendimiento en **7**.

Así mismo, se intentó la separación de la mezcla mediante cromatografía en columna, encontrándose que reactivo y producto presentan un comportamiento muy similar en el proceso de elución, por lo que no ha sido posible el aislamiento del producto puro, y las señales de RMN de ^1H de **7** se han asignado restando del espectro de la mezcla las correspondientes al compuesto de partida. De este modo, el espectro de RMN de ^1H de este compuesto muestra dos señales a 4,12 ppm y 1,17 ppm, asignables a los grupos $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, respectivamente, así como un multiplete a 4,80 ppm que corresponde al protón H13, evidenciando que, efectivamente, se ha formado el producto de adición.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ también muestra señales correspondientes al producto, además de las pertenecientes al compuesto de partida que lo contamina; señales que se recogen en la **Tabla 21** y que se discutirá en detalle al hablar del compuesto **22**, que se diferencia de éste únicamente por la naturaleza del contraión.

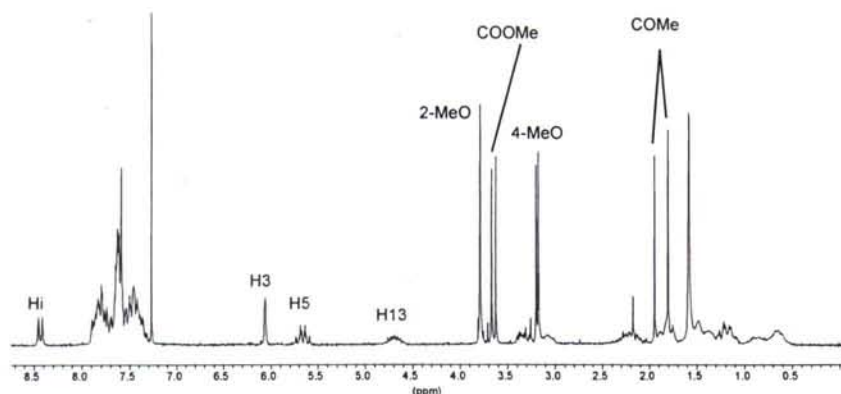


8 $\text{R}_1=\text{Me}$, $\text{R}_2=\text{OMe}$
9 $\text{R}_1=\text{Me}$, $\text{R}_2=\text{OEt}$
10 $\text{R}_1=\text{Et}$, $\text{R}_2=\text{OEt}$
11 $\text{R}_1=\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{R}_2=\text{OMe}$

El tratamiento del compuesto **4** con los β -cetoésteres: acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de etilo y 4-cloroacetoacetato de etilo dio lugar a los complejos **8**, **9**, **10** y **11**, respectivamente, en buen rendimiento (superior al 80% para **8**, **9** y **10**).

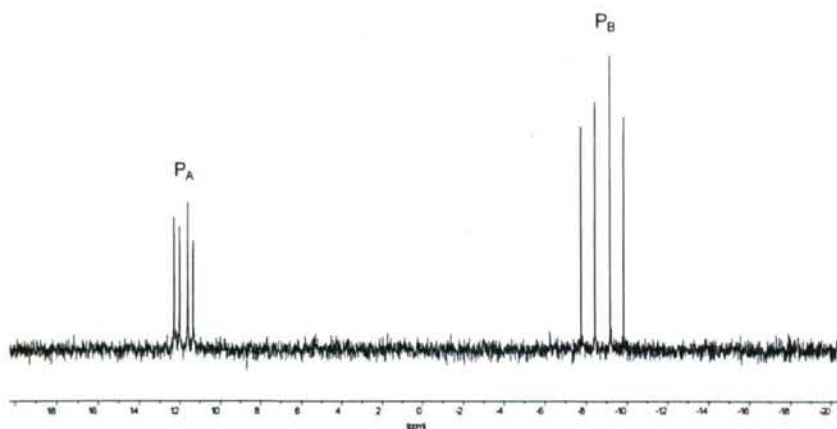
Los espectros de masas de estos compuestos demuestran que la reacción de adición ha tenido lugar. De esta manera, los espectros de los compuestos **8**, **9** y **10** muestran como señal más intensa de su espectro de masas la correspondiente al ión molecular $[M]^+$, (donde M representa el catión complejo), señal cuyo patrón isotópico coincide con el calculado. En el caso del compuesto **11**, la señal más intensa asignada corresponde al fragmento $[M-HCl]^+$, resultado de la pérdida de un átomo de cloro. Este comportamiento se observa también en otros compuestos derivados de dicetonas sustituidas con un átomo de cloro (*vide infra*).

Los espectros de IR de estos compuestos muestran una o dos bandas correspondientes a la tensión $\nu(C=O)$. En el caso de los compuestos **8-10** aparecen dos, una en torno a 1720 cm^{-1} , asignada al grupo carbonilo COR (R= alquilo), y la otra, asignada al grupo éster COOR (R= alquilo), en torno a 1740 cm^{-1} . Para el compuesto **11** aparece una sola banda a 1729 cm^{-1} , diferencia que probablemente sea debida a la presencia de un sustituyente cloro en el grupo alquilo unido al carbonilo. La presencia de los grupos carbonilo corrobora, en todos los casos, que la adición nucleófila ha tenido lugar.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8**

En los espectros de RMN de ^1H aparece, en todos los casos, una señal doblete en torno a 8,4 ppm [$^4J(\text{PHi})=8,3\text{ Hz}$] correspondiente al protón imínico Hi, debido al acoplamiento con el núcleo de ^{31}P en posición *trans* al nitrógeno, mientras que el doblete ca. 6,06 ppm [$^4J(\text{H3-H5})\approx 1,0-1,5\text{ Hz}$] se asigna al protón H3, que se encuentra acoplado con H5. También se observan dos multipletes solapados a ca. 5,65 ppm, que se asignan al protón H5; señal que se observa desplazada ca. 0,30 ppm a campo alto respecto al compuesto de partida, lo que puede indicar una mayor influencia del apantallamiento por parte de los anillos fenílicos de la difosfina. Asimismo, dos singletes a ca. 3,20 y 3,18 corresponden al grupo 4-MeO. Es muy significativo que estas dos señales, la del protón H5 y la de este grupo metoxilo, se encuentren duplicadas, ya que indica la presencia de dos compuestos muy similares, tal como se discute más adelante. También las correspondientes a los grupos CH_2 ó CH_3 cercanos al grupo carbonilo, entre 3,6 y 4,1 ppm, se observan duplicadas (salvo en el caso del compuesto **10** en el que se superponen las señales correspondientes y no se pueden distinguir individualmente).

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 10

Paralelamente, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observan cuatro señales doblete, dos en torno a 12 ppm [$^4J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx 54$ Hz] y otras dos en torno a -8 ppm, relacionadas dos a dos por sus constantes de acoplamiento.

Debido a la existencia de estos dos conjuntos de señales tanto en RMN de ^1H como de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, se puede deducir que en disolución coexisten dos especies de estructura diferente o bien no equivalentes en RMN. Una posibilidad que se consideró fue la existencia de tautomería ceto-enólica, un fenómeno bien conocido y frecuente en los compuestos β -dicarbonílicos con al menos un hidrógeno en el carbono α . De hecho, la 2,4-pentanodiona, en disolución, se encuentra en equilibrio entre sus dos tautómeros ceto/enol en una proporción 15:85, por lo que en su espectro de RMN de ^1H aparecen cinco señales, en lugar de las dos que cabría esperar si se mantuviese exclusivamente como forma ceto.¹⁶⁴ Este fenómeno se puso de manifiesto también al obtener el espectro de RMN de ^1H de los β -cetoésteres libres, si bien en menor medida que en las β -dicetonas.



Por lo tanto, cabía la posibilidad de que tuviese lugar una interconversión similar en el fragmento β -dicarbonílico de los compuestos 8-11, lo que explicaría la existencia de señales dobles. De darse dicho comportamiento, cabría esperar la aparición de una señal en la zona 12-15 ppm, correspondiente al protón enólico, cosa que no sucede; pero la ausencia de dicha señal no es un criterio definitivo, ya que si en el disolvente existen trazas de ácido, base o agua, el hidrógeno enólico estaría sujeto a un rápido intercambio protónico que podría ensancharla hasta hacerla inobservable.

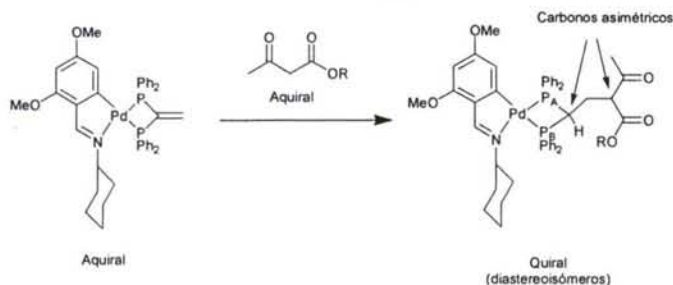
¹⁶⁴ W. Kemp, "NMR in Chemistry. A Multinuclear Introduction", McMillan Education, Londres, 1986.

Una consideración de más peso para desechar esta tautomería como explicación de la duplicidad de las señales es el análisis del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **6**, resultado de la adición de acetilacetona, en el que no se observa dicha duplicidad de señales. Si en los compuestos **8-11** tuviese lugar la tautomería, parece razonable suponer que también debería haberla en el compuesto **6**, donde el carbono en α a los grupos carbonilo presenta incluso mayor acidez.

Por otra parte, en el compuesto **15** la tautomería no puede tener lugar, debido a que se parte de un 1,3-cetoéster que tiene un metilo en la posición 2, por lo que el compuesto de adición carece de hidrógenos unidos al carbono α . Y, sin embargo, el espectro de dicho compuesto, que se estudiará en un apartado posterior, muestra una duplicidad de señales totalmente análoga a la encontrada en los compuestos **8-11**; lo que viene a confirmar definitivamente que la tautomería ceto-enólica no es la causa de la existencia de dos conjuntos de señales en los espectros de estos compuestos.

A la vista de todo esto, y teniendo en cuenta que los dos conjuntos de señales muestran la misma intensidad, parecen plausibles dos posibles explicaciones:

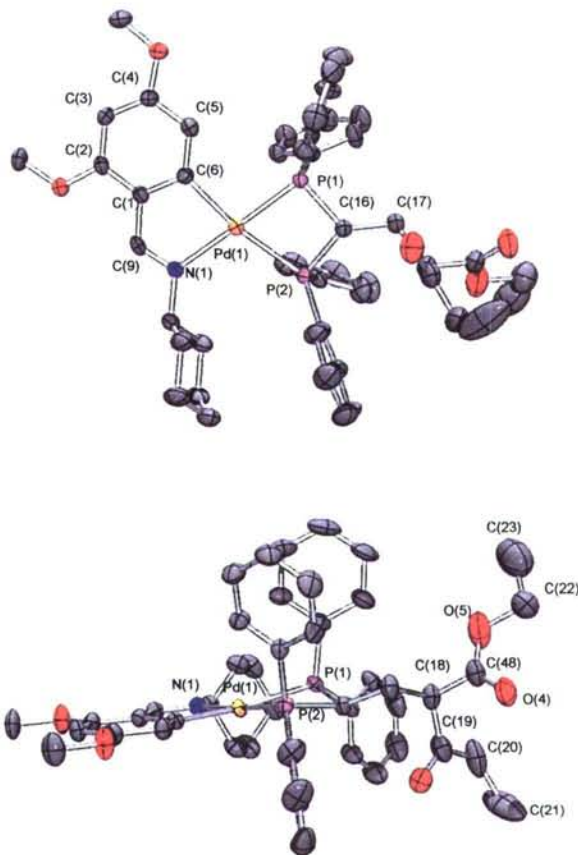
- 1- La existencia de dos posibles isómeros según la posición relativa del fragmento adicionado a los átomos de fósforo, debido a que los anillos fenílicos de la difosfina podrían impedir el libre giro de dicho fragmento, generando dos posibilidades magnéticamente no equivalentes.
- 2- La existencia de cuatro diastereoisómeros o, más rigurosamente, de dos parejas de enantiómeros. Este último tipo de isómeros son indistinguibles por técnicas convencionales de RMN, pero dos compuestos relacionados por diastereoisomería darían, al menos a priori, señales diferentes y perfectamente distinguibles.



En la discusión correspondiente al compuesto **6** se ha mostrado cómo la reacción de adición de un compuesto dicarbonílico simétrico a la vdpp quelatada origina un centro estereogénico en el producto final (*vide supra*). En el caso de nucleófilos β -dicarbonílicos asimétricos (como los β -cetoésteres) la reacción genera no uno, sino dos centros quirales simultáneamente, por lo que en este tipo de compuestos existen 2^2 estereoisómeros, es decir, dos parejas de enantiómeros, que son diastereoisómeros entre sí; de modo que es más que probable que ésta sea la razón de la presencia de los dos compuestos no equivalentes detectados por RMN. Además, dado que en la reacción de adición es igualmente probable la formación de los dos tipos de diastereoisómeros, la proporción de ambos isómeros, sería de 1:1, lo que concuerda con la integración de las señales de RMN de ^1H .

Se ha conseguido crecer monocristales adecuados para difracción de RX mediante difusión gaseosa de dietiléter en disoluciones del compuesto **10** en cloroformo. Los resultados obtenidos mediante esta técnica confirman la estructura propuesta.

Los cristales están constituidos por iones moleculares discretos, y cada átomo de paladio se encuentra en un entorno planocuadrado ligeramente distorsionado, estando integrada su esfera de coordinación por un átomo de nitrógeno del grupo imino, un átomo de carbono en *orto* del anillo bencilidénico y dos átomos de fósforo de la difosfina actuando como ligando quelatante.



Estructura molecular del catión en el compuesto **10** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

La suma de los ángulos en el entorno del centro metálico es de $359,22^\circ$, siendo los ángulos más pequeños los correspondientes a los dos anillos quelato, el del fragmento ciclometalado, C(6)-Pd(1)-N(1), y el del ligando difosfina, P(1)-Pd(1)-P(2), que son, respectivamente, de $80,7(2)^\circ$ y $72,25(6)^\circ$. Los requerimientos del anillo de cuatro miembros de la difosfina quelatada también llevan al ángulo P(1)-C(16)-P(2) a un valor de $95,1(3)^\circ$.

La geometría en el entorno del átomo de paladio es casi plana, siendo los desplazamientos de los átomos que lo constituyen, con respecto del plano de mínimos

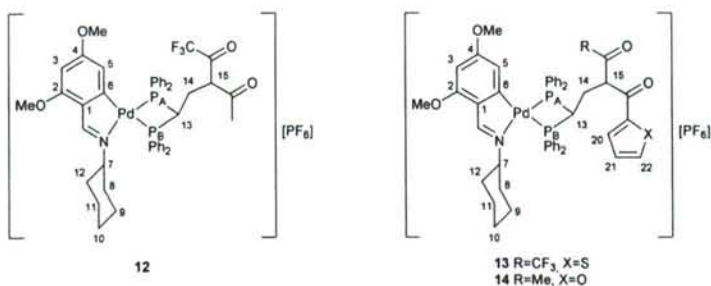
cuadrados, [Pd(1), C(6), N(1), P(1) y P(2)], los siguientes: Pd(1), -0,0874 Å; C(6), 0,0674 Å; N(1): -0,0151 Å; P(1), -0,0245 Å y P(2), 0,0596 Å. Por otra parte, la desviación media del plano de mínimos cuadrados del anillo fenílico metalado, (C1, C2, C3, C4, C5, C6; plano 1), es de 0,0029 Å, y la del metalaciclo, (Pd1, C1, C6, C9, N1; plano 2), de 0,0208 Å. El ángulo diedro entre estos planos, 1 y 2, es de 1,2°. El anillo quelato de la difosfina (Pd1, P1, P2, C16) no es totalmente plano ya que presenta una desviación media del plano ideal de 0,1678 Å, relativamente alta.

La distancia paladio-nitrógeno es 2,103(5)Å, valor más largo que el esperado,¹⁵³ de 2,011 Å, lo que refleja la influencia *trans* del átomo de fósforo de la difosfina, tal y como se discutió para el compuesto **4**. Análogamente, la distancia Pd(1)-C(1) resulta ser de 2,035(6)Å, similar a la encontrada en el compuesto **4**, y las distancias de enlace paladio-fósforo son más cortas que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, 2,41 Å, indicando un cierto carácter parcial de doble enlace. La influencia *trans* del carbono respecto al nitrógeno se observa claramente en la mayor longitud de la distancia de enlace Pd-P(*trans*-C), 2,2567(16) Å, frente al valor de 2,3799(16) Å de la Pd-P(*trans*-N).

La distancia de enlace entre los átomos de carbono C13 y C14 es de 1,517(9)Å, lo cual es una prueba más de que la adición ha tenido lugar, pues se trata de un valor correspondiente para un enlace sencillo carbono-carbono (ca. 1,50 Å).

Se observa que las distancias C(19)-O(3) y C(48)-O(4), de 1,215(10) Å y 1,194(10) Å, respectivamente, corresponden a las esperadas para un enlace doble C=O, (ca. 1,21 Å) mientras que las distancias C(18)-C(19) y C(18)-C(48) son de 1,499(13) Å y 1,492(11) Å, típicas de un enlace sencillo C-C (*vide supra*); lo que viene a indicar que no existe una participación importante de la forma enólica (al menos en el estado sólido), puesto que ésta se manifestaría bien como un desorden en el cristal, bien como una fuerte elongación en la dirección del enlace de los elipsoides térmicos de los átomos implicados.

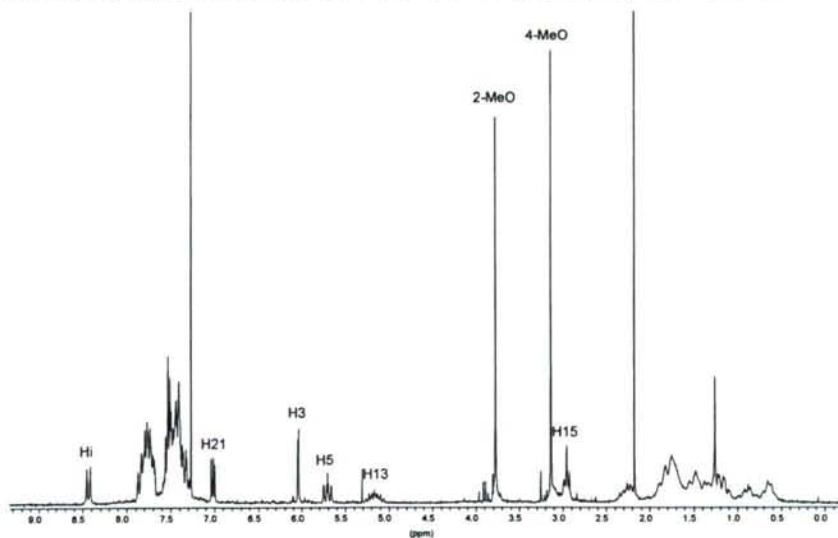
En el cristal examinado por difracción de Rayos X, perteneciente al grupo espacial P2₁/c, centrosimétrico, coexisten los dos enantiómeros, relacionados por la operación de inversión. La estructura de la molécula contenida en la unidad asimétrica, que genera todo el cristal mediante operaciones de simetría, presenta una configuración absoluta *S* en el carbono C16 y *R* en el carbono C18, sus dos centros quirales; por lo tanto, el otro enantiómero presentará estereoquímica (C16*R*, C18*S*), por ser la imagen especular del comentado anteriormente. Sin embargo, en este monocristal no existe el otro diastereoisómero, formado por el par de enantiómeros (C16*R*, C18*R*), (C16*S*, C18*S*).



La reacción del compuesto **4** con las 1,3-dicetonas: 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona, 2-tenoitrufluoroacetona y 1-(2-furil)-1,3-butanodiona condujo a los compuestos **12**, **13** y **14**, respectivamente.

Los espectros de masas de los compuestos **12** y **13** tienen características similares, en el caso del compuesto **12** no se llega a detectar el ión molecular, pero el pico más intenso del espectro corresponde al fragmento $[MH-CF_3CO]^+$, lo que parece indicar que, en las condiciones de detección del aparato, el catión complejo pierde con facilidad el fragmento trifluorometilcarbonilo. Este comportamiento se repite para el compuesto **13**, en cuyo caso, aunque sí se llega a detectar el ión molecular $[M]^+$, se trata de un pico de intensidad baja (5% BPI), mientras que el pico correspondiente a la pérdida del fragmento CF_3CO presenta una intensidad mayor (50% BPI), lo que parece confirmar la tendencia de fragmentación observada en el compuesto **12**. El espectro del compuesto **14** sí que presenta un pico intenso correspondiente al ión molecular. De modo que, en los tres casos, los espectros indican que que la reacción de adición ha tenido lugar.

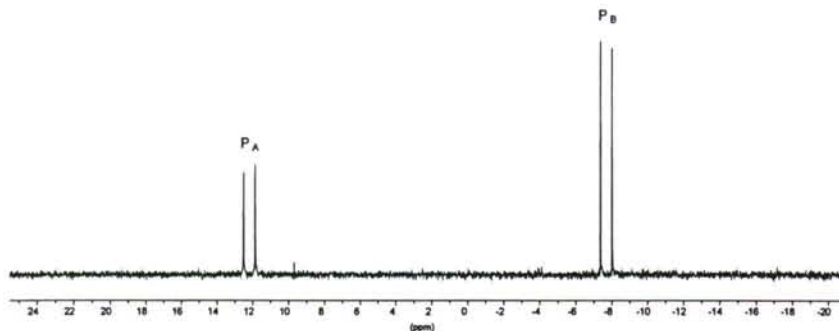
La espectroscopía de IR confirma este aspecto, al mostrar para todos los compuestos una banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo $C=O$, ca. 1730 cm^{-1} .



Espectro de RMN de 1H del compuesto **13**

Los espectros de RMN de 1H de los compuestos **12** y **13** son concordantes con lo esperado para las fórmulas propuestas; y, a pesar de la naturaleza asimétrica del fragmento

adicionado, no presentan ninguna señal duplicada. Sin embargo, en el caso del compuesto **14** se observan numerosas duplicidades, no solamente para el hidrógeno H5 y el grupo 4-MeO sino también para H3, 2-MeO y H20/H21 (los átomos de hidrógeno del anillo de furano que se han podido asignar, ya que la resonancia de H22 se encuentra oscurecida por otras. Conviene indicar que tanto la posición y multiplicidad de estas señales como las similares del anillo de tiofeno del compuesto **13** son las esperadas).¹⁶⁵



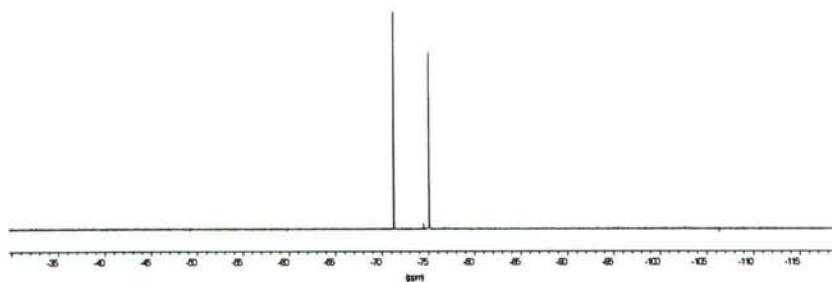
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **13**

Una tendencia similar se observa en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, que en el caso de **12** y **13** sólo muestran dos dobletes (el correspondiente a P_A ca. 12 ppm [$^2J(P_AP_B)\approx 53,0$ Hz], y el correspondiente a P_B ca. -8 ppm) a pesar de su naturaleza asimétrica, mientras que el espectro de **14** presenta dos señales doblete para P_A , a 13,4 y 12,8 ppm [$^2J(P_AP_B)= 53,4$ y 54,2 Hz, respectivamente], y otras dos para P_B , a -6,7 y -7,6 ppm.

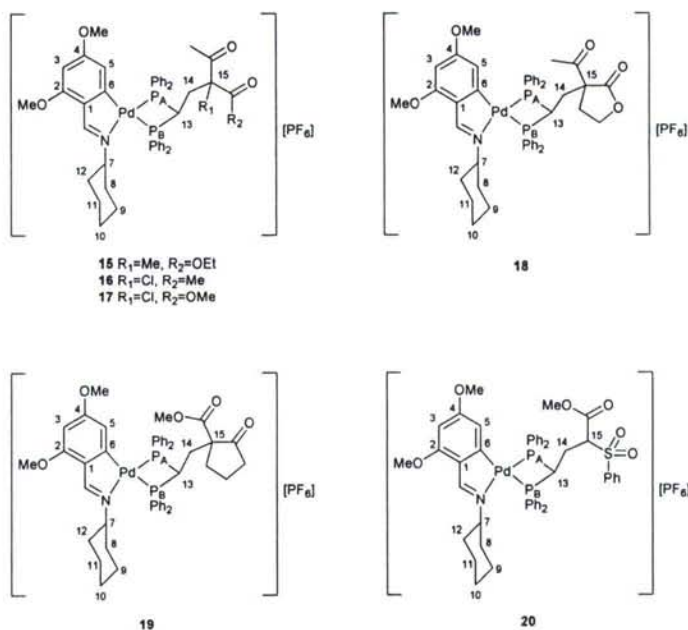
Es notable el hecho de que para los compuestos **12** y **13**, aparezcan las señales correspondientes a un único producto, a diferencia de lo que sucedía con los productos de adición de cetoésteres asimétricos **8-10**, ya que estas trifluoroacetonas también son asimétricas y, por lo tanto, deberían dar lugar a diastereoisómeros debido a la formación de dos centros quirales. Esto puede ser debido a que, en este caso, la formación de uno de los diastereoisómeros (un solo par de enantiómeros) esté favorecida respecto a la formación del otro diastereoisómero. Una razón de este comportamiento podría ser que la presencia de grupos con efectos electrónicos (grupo trifluorometilcarbonilo) y estéricos (anillo de tiofeno) muy acusados en los reactivos dicarbonílicos provocase diastereoselectividad en la reacción. No obstante, también es posible que sí que se formen los dos diastereoisómeros, pero que sus señales en RMN sean muy similares y no lleguen a diferenciarse.

De hecho, los correspondientes espectros de RMN de ^{19}F demuestran que es más bien esta segunda posibilidad la que tiene lugar, ya que se observa en ambos compuestos dos señales de resonancia diferentes, a -71,47 y -75,23 ppm para el compuesto **12** y a -71,29 ppm y -75,07 ppm para el compuesto **13**; lo cual indica la presencia de dos productos no equivalentes en cada caso.

¹⁶⁵ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Ed. Alhambra, Madrid, 1985.

Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **13**

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **14** la aparición de las señales asignadas a los carbonos C13 ($\delta=49,0$ ppm) y C14 ($\delta=27,3$ ppm) en la zona correspondiente a los carbonos con hibridación sp^3 corrobora nuevamente que la adición ha tenido lugar. Además, la duplicación de las señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo de furano (C21, C22) está de acuerdo con la existencia de dos diastereoisómeros.



La reacción de **4** con 2-metilacetato de etilo, 3-cloroacetilacetona, 2-cloroacetoacetato de metilo, 2-acetilbutirolactona, ciclopentanona-2-carboxilato de metilo y fenilsulfonilacetato de metilo originó los compuestos **15-20**, respectivamente.

Los nucleófilos empleados para la síntesis de los compuestos **15-19** presentan sustituyentes en el carbono adyacente a ambos grupos carbonilo, por lo que la razón de la síntesis de estos compuestos fue, por un lado, comprobar la posible influencia de un mayor impedimento estérico en los reactivos sobre la eficacia de la reacción, y, por otro, estudiar cómo influye sobre la misma la naturaleza concreta de los sustituyentes: en el caso del compuesto **15** un grupo metilo; para los compuestos **16** y **17** se trata de un átomo de cloro, y

para **18** y **19** un anillo de ciclopentano y una lactona, respectivamente. En el caso del compuesto **20**, la reacción se lleva a cabo con un compuesto derivado del acetoacetato de metilo, en el que el grupo metilcarbonilo se ha sustituido por el fenilsulfonilo, también atractor de electrones, encontrándose que el comportamiento es muy similar en ambos casos.

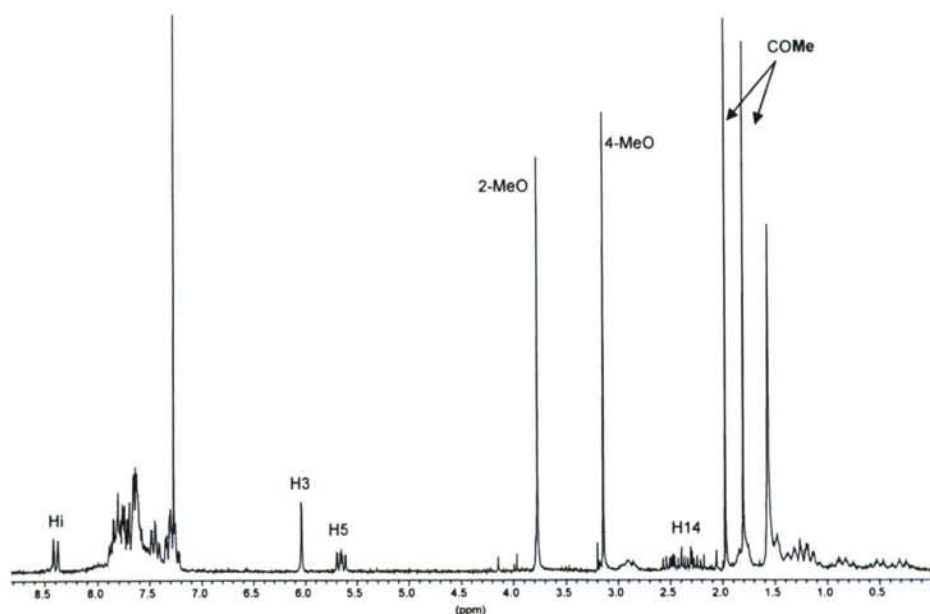
Los espectros de masas-FAB+ de los compuestos **15**, **18**, **19** y **20** mostraron en todos los casos como pico más intenso el correspondiente al ión molecular $[M]^+$; en el caso del compuesto **15** se observa también la señal correspondiente a $[M-Me]^+$ (11% BPI). Por otra parte, en el espectro del compuesto **16** aparece un pico poco intenso asignado a $[M]^+$, y otro muy intenso asignado a $[M-H-Cl]^+$, mientras que en el espectro de **17** sólo se registra el correspondiente a $[M-H-Cl]^+$. Para estos dos últimos compuestos se ha registrado, adicionalmente al espectro de masas-FAB, el masas-electrospray, que sí muestra, en ambos casos, la presencia del ión molecular; lo que indica que el átomo de cloro se pierde en el proceso de fragmentación.

Los espectros de IR de este grupo de compuestos muestran una o dos bandas (entre 1704 y 1759 cm^{-1}) correspondientes a la vibración C=O, según la naturaleza de cada especie.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **15** muestra, entre otras, las señales correspondientes a H13 y a los protones del fragmento dicarbonílico; mientras que el de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ presenta dos dobletes asignables a P_A a 16,1 y 15,5 ppm [$^2J(P_AP_B) = 61,0$ y 61,9 Hz, respectivamente], así como otros dos dobletes a campo más alto, asignables a P_B a -4,29 y -4,63 ppm, que se relacionan entre sí dos a dos mediante las constantes de acoplamiento anteriores, constantes que son más elevadas que en otros compuestos de la serie.

De estos datos se concluye, en primer lugar, que la reacción ha transcurrido completamente, a pesar de que el cetoéster contiene un metilo unido al carbono que ataca al grupo vinilo de la fosfina, lo cual podía hacer suponer *a priori* que la reacción se vería dificultada por razones estéricas. Otra conclusión importante es que también en este caso tiene lugar la formación de dos productos, detectables en ambos experimentos de RMN, análogamente a lo que sucedía en las adiciones de otros β -cetoésteres asimétricos, como en el caso de los compuestos **8-10**. También es preciso llamar la atención sobre el valor de la constante de acoplamiento, $^2J(P_AP_B)$, la más alta de toda la serie. En el compuesto **9**, que se diferencia de **15** únicamente en el sustituyente metilo sobre el carbono C15, dicha magnitud alcanza un valor de 54 Hz, frente a los 61 Hz en este último compuesto. Este hecho es un nuevo ejemplo de la alta sensibilidad de la constante de acoplamiento $^2J(P_AP_B)$ al entorno químico, marcadamente influenciado por la naturaleza del átomo de carbono puente entre ambos átomos de fósforo; ya que, tal y como se aprecia, la presencia de un sustituyente en el carbono en posición γ a los átomos de fósforo tiene un efecto significativo en el acoplamiento entre los dos núcleos de ^{31}P .

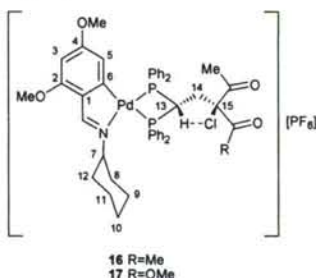
En cuanto a los compuestos **16** y **17**, son varias las características que diferencian sus espectros de RMN de los del resto de la serie, que se destacan a continuación:

Espectro de RMN de ^1H del compuesto **16**

Las señales correspondientes a los protones Hi, H3, H5, 2-MeO y 4-MeO (ver **tabla 21**) son parecidas a las encontradas en los espectros de compuestos similares; con la diferencia de que, a pesar de la desaparición de las señales correspondientes al grupo vinilo (respecto al espectro del compuesto de partida **4**), no se detecta ninguna señal en la región de 4,0-5,5 ppm que pueda corresponder al protón unido al carbono C13. Una posible explicación sería que el compuesto se haya desprotonado, por pérdida del protón H13, sin embargo, esto conllevaría que el compuesto fuese neutro, lo que no concuerda con las medidas de conductividad (ver **tabla 32**), que demuestran que este compuesto es de naturaleza iónica. Además, la presencia del protón H13 viene corroborada mediante el espectro DEPT, en el que se observa que el átomo C13 es un carbono terciario, por lo que se deduce que existe alguna característica estructural que desplaza notablemente la señal de dicho protón en el RMN de ^1H . Por otra parte, los espectros muestran una señal multiplete a 2,1-2,5 ppm que integra por dos protones, y que se asigna a H14.

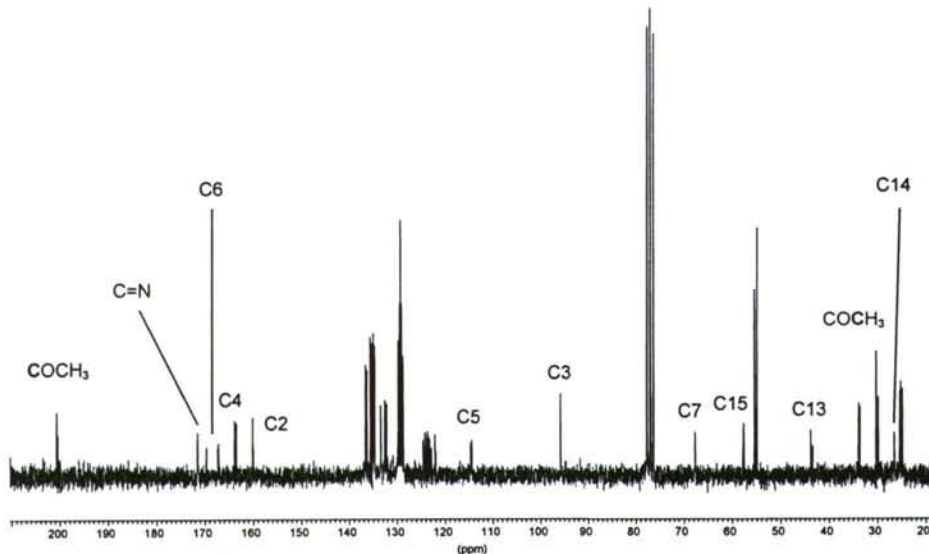
También los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de estos dos compuestos muestran diferencias muy acusadas respecto a los del resto de la serie: el de **16** muestra dos dobletes, mientras que el de **17** muestra cuatro dobletes, lo cual se justifica si se tiene en cuenta que deriva de nucleófilos asimétricos. Las señales correspondientes a P_A aparecen en torno a 29 ppm, y las correspondientes a P_B en torno a 13 ppm y la constante de acoplamiento $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ es de ca. 29 Hz. Esto significa que, para los compuestos **16** y **17**, las señales correspondientes a ambos fósforos se encuentran desplazadas ca. 18 ppm a campo bajo respecto sus análogos no clorados, los compuestos **6** y **8**, respectivamente. Por otra parte, el valor de la constante de acoplamiento es intermedio entre el correspondiente a un átomo de carbono puente sp^2 (ca. 17 Hz en el compuesto **4**) y un átomo puente sp^3 (ca. 53 Hz en los compuestos **6-14**). Una

variación tan significativa de las magnitudes $\delta(P_A)$, $\delta(P_B)$ y $^2J(P_AP_B)$ parece poco probable que se deba a un simple efecto inductivo por parte del átomo de cloro.



Estructura propuesta para los compuestos 16 y 17
(por claridad, se muestra sólo uno de los dos enantiómeros)

En cambio, estos resultados podrían explicarse con la estructura propuesta en la figura superior, en la que se da un enlace de hidrógeno C13--H--Cl, favorecido tanto por la alta electronegatividad del cloro como por la estabilidad termodinámica propia de los anillos de cinco miembros. Esta interacción daría lugar a un desapantallamiento del protón H13, que desplazaría su señal de resonancia a campo bajo, lo que explica que no se llegue a observar, posiblemente porque queda oscurecida por las resonancias de los átomos de hidrógeno fenílicos de la difosfina, en la zona de 7,2-7,9 ppm. Además, implica un debilitamiento del enlace C13-H, lo que podría justificar el valor más bajo de la constante de acoplamiento $^2J(P_AP_B)$ en este compuesto. No obstante, serían necesarios estudios adicionales para confirmar plenamente esta estructura y justificar las señales del espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$.

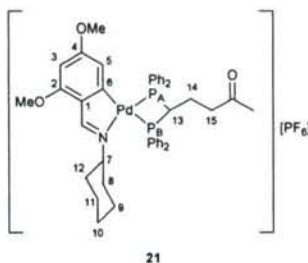


Espectro de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ del compuesto 16

En el espectro de RMN de $^{13}C\{-^1H\}$ de los compuestos 16 y 17 se observan muchas similitudes con el del compuesto 6 para todas las señales asignadas a átomos de carbono que pertenecen a la base de Schiff, C1-C12, así como para las señales correspondientes a los grupos metoxilo.

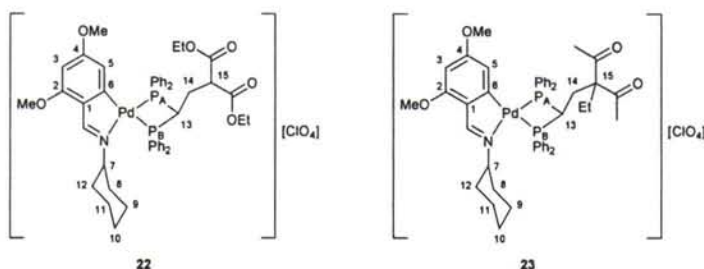
Para las señales correspondientes al fragmento dicarbonílico, la señal correspondiente al carbono C13 aparece ca. 44 ppm como doble doblete, desplazada en torno a 7 ppm hacia campo alto respecto a la señal equivalente en el compuesto **6**. El singlete a 28 ppm corresponde al carbono C14, cuaternario, tal y como confirma su inversión en el DEPT. Una señal triplete a 57,6 ppm (compuesto **16**) y singlete ancho a 50,9 ppm (compuesto **17**), que desaparecen en el DEPT se asigna a C15, por lo que se han desplazado a campo alto respecto a la señal equivalente en el compuesto **9**. Es curioso el hecho de que estas señales se desplacen a campo alto, ya que, *a priori*, la presencia de un sustituyente muy electronegativo como el cloro en el carbono C15 sugiere un efecto de desapantallamiento del núcleo de ^{13}C , proceso que desplazaría su señal de resonancia a campo bajo. Sin embargo, el efecto medido experimentalmente es inverso al esperado. Por otra parte, este efecto de apantallamiento adicional debido al átomo de cloro también se observa en la señal asignada a C13, a pesar de que en la cadena lineal C15 está mucho más próximo que C13 al heteroátomo, lo que parece coherente con el hecho de que tal vez exista una cierta interacción (que se acaba de sugerir como de enlace de hidrógeno) entre dicho átomo de carbono y el átomo de cloro.

Por lo que respecta a los compuestos **18**, **19** y **20**, la espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ también confirma la estructuras propuestas. Cabe destacar que las constantes de acoplamiento $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ de los compuestos **18** y **19** superan los 60 Hz, al igual que sucedía en el compuesto **15**. Por lo tanto, parece que la presencia de un sustituyente alquilo sobre el carbono C15 provoca un aumento de la constante de acoplamiento de forma sistemática en este tipo de compuestos.



Cuando se añade *tert*-butoxido potásico a una disolución del compuesto **4** en acetona, ésta cambia de color amarillo pálido a naranja, siendo posible aislar el producto de adición de la acetona, que en este caso ha actuado como disolvente y también como reactivo. Sin embargo, tal reacción no tiene lugar cuando se intenta llevar a cabo en presencia de carbonato sódico, en lugar del *t*-BuOK. La necesidad del empleo de una base más fuerte que las usadas para desprotonar los compuestos 1,3-dicarbonílicos se justifica si se tiene en cuenta que los hidrógenos en posición α de la acetona son menos ácidos que los unidos al carbono 2 de los compuestos 1,3-dicarbonílicos, ya que, en el caso de la acetona, el carbanión formado al producirse la desprotonación se ve estabilizado por un solo grupo carbonilo.

Los espectros de masas, IR, RMN de ^1H y RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de la especie muestran que se trata de un único producto de adición y son coherentes con la estructura propuesta, que posee un único centro quiral, el carbono puente entre los dos átomos de fósforo, por lo que sólo son posibles dos estereoisómeros enantiomorfos, que no se pueden distinguir mediante RMN.



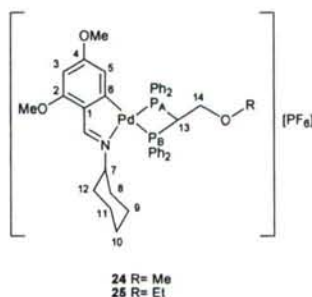
Cuando se trató el complejo **5** con malonato de dietilo fue posible aislar en forma pura el producto de adición deseado, en contraste con la reacción análoga sobre **4**, en la cual el producto de adición permanecía contaminado con el material de partida. Por su parte, la 3-etilacetilacetona, que no llega a reaccionar con **4**, sí que lo hace con **5**, dando lugar a una mezcla de **5** y **23** en relación molar aproximada 1:1. El papel que puede jugar el contraión en la distinta reactividad de **4** y **5** aún no está claro y necesitaría un trabajo de investigación adicional.

En los espectros de masas de **22** y **23** se observa un pico muy intenso (100% BPI) correspondiente al ión molecular. Asimismo, en los espectros de infrarrojo, las bandas correspondientes a la tensión del grupo carbonilo ponen de manifiesto la adición del compuesto dicarbonílico correspondiente.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ también son concordantes con las estructuras propuestas, en las que no cabe la posibilidad de diastereoisómeros, sino únicamente de un par de enantiómeros. Destaca el elevado valor de la constante de acoplamiento $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ en el caso del compuesto **23**, que asciende hasta 64,4 Hz, un fenómeno que ya se había detectado en el caso de otros compuestos de adición que presentan un sustituyente alquilo en C15 (compuestos **15**, **18** y **19**).

E. COMPUESTOS DE ADICIÓN CON FORMACIÓN DE ENLACE C-X, 24-30

(X=O, N)



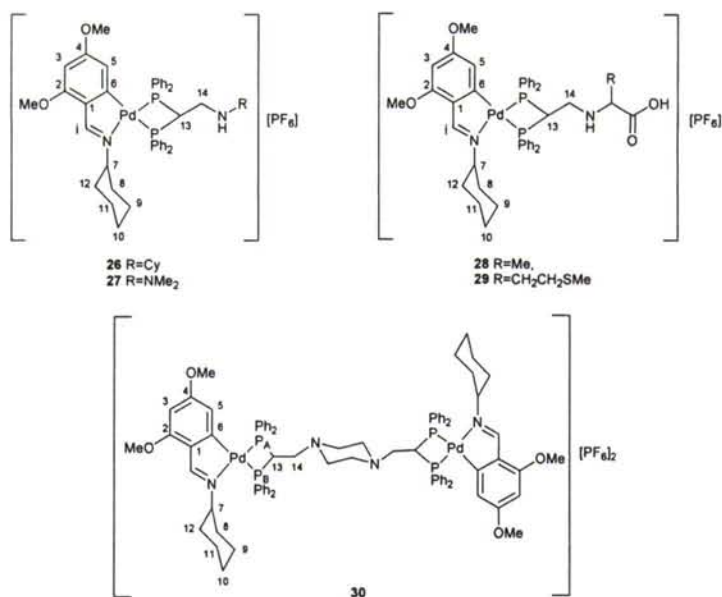
La reacción de **4** con un alcohol alifático en exceso a temperatura ambiente conduce a productos de adición que, en contraste con los discutidos hasta ahora, resultan de la formación de un nuevo enlace C-O en lugar del enlace C-C. Este hecho permite extender la validez de la reacción de adición nucleófila al empleo de nucleófilos oxigenados, no sólo de carbaniones.

De esta manera, la reacción con metanol y etanol da lugar a los compuestos **24** y **25**, respectivamente. Aunque se sigue un procedimiento análogo en ambos casos, en el segundo es necesario emplear un tiempo de reacción mucho más largo, debido a que el complejo **4** es menos soluble en etanol que en metanol, posiblemente debido a la menor polaridad de este último disolvente.

Los espectros de masas-FAB⁺ muestran como pico más intenso el correspondiente al ión molecular, lo cual es acorde con la estructura propuesta. En cambio, la espectroscopia IR no resulta una técnica de gran validez a la hora de estudiar este tipo de compuestos, ya que la única información que aporta es la constatación de la presencia del enlace imínico (que interacciona con el átomo de paladio a través del par solitario del nitrógeno, tal y como se describió anteriormente), así como la del contraión PF₆⁻.

En los espectros de RMN de ¹H, destaca la presencia del protón H13, que aparece como multiplete a 4,71 ppm, así como otra señal multiplete ca. 3,4 ppm, correspondiente al grupo metileno unido al oxígeno (H14). Cabe destacar que los desplazamientos químicos de los protones de estos dos compuestos son prácticamente los mismos, lo que indica que la naturaleza de la cadena carbonada del alcohol no tiene efectos significativos en la distribución electrónica general de la molécula. Además, en el compuesto **24** aparece una señal singlete a 2,95 ppm correspondiente al grupo metilo unido al oxígeno. En el espectro del compuesto **25** aparece una señal cuatriplete a 2,95 ppm [³J(HH)=7,3 Hz] correspondiente al grupo metileno OCH₂CH₃, así como un triplete a 0,87 ppm que corresponde al metilo OCH₂CH₃.

El espectro de RMN de ³¹P-{¹H} muestra un doblete a campo bajo, ca. 5,2 ppm, correspondiente a P_A y otro doblete a campo más alto, ca. -20,6 ppm, que corresponde a P_B [²J(P_AP_B)= 56,8 Hz]. De este modo se comprueba que, tras la reacción de adición, el carbono en posición α a ambos átomos de fósforo se protona, obteniéndose un producto iónico, lo que no siempre ocurre tras el ataque del nucleófilo al doble enlace, como es el caso, por ejemplo, en complejos de vdpp coordinada a centros metálicos de Au(III), en los que los compuestos resultantes son neutros.¹²⁴



La reacción de **4** con compuestos nitrogenados tales como aminas, hidrazinas o aminoácidos conduce también a los correspondientes productos de adición, en este caso, con formación de un nuevo enlace C-N; de esta manera, la reacción con ciclohexilamina, dimetilhidrazina, DL-alanina y DL-metionina da lugar a los compuestos **26-29**, respectivamente. El compuesto **30** es el resultado de la adición de una molécula de piperazina (con dos potenciales centros nucleofílicos) sobre dos moléculas de **4**, por lo que constituye un producto de una adición doble, en la que se forman dos nuevos enlaces C-N.

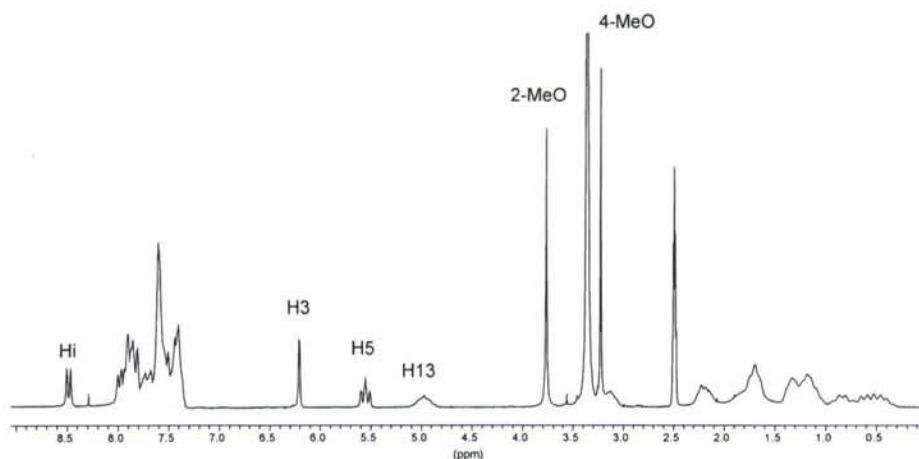
Los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos **26** y **27** muestran los picos correspondientes al ión molecular que, además, resulta ser el pico base del espectro; mientras que los espectros correspondientes a los compuestos **28** y **29** son más pobres y presentan un pico de intensidad media (20% BPI y 18% BPI, respectivamente) atribuible al fragmento [(L-H)Pd]⁺. Además, para el compuesto **28** se detecta una señal intensa (100% BPI) correspondiente al fragmento [M-MeO]⁺. El resultado de la espectrometría de masas para el compuesto **30** permite confirmar la estructura propuesta, dado que se pueden identificar los picos centrados en m/z 1729,5 (19% BPI) y m/z 792,2 (19% BPI) asignados respectivamente al par iónico [M(PF₆)]⁺ y al ión molecular [M]²⁺.

En los espectros de IR de estas especies se observan las bandas correspondientes a las vibraciones del contraión PF₆⁻, al enlace imino C=N y, en el caso de los compuestos **28** y **29**, al grupo carbonilo del fragmento procedente del aminoácido.

Los espectros de RMN de ¹H son muy similares a los de los compuestos análogos resultado de la adición de carbaniones, observándose, tras la adición, los acoplamiento correspondientes con los átomos de fósforo en las señales correspondientes a los protones H_i y H₃, así como las resonancias de los átomos de hidrógeno no aromáticos de las fosfinas. Se observan también las señales correspondientes a los protones N(CH₃)₂, [δ=3,52 ppm, **27**] y C(CH₃), [δ=1,75 ppm, **28**].

Debido a la escasa solubilidad del compuesto **30** en cloroformo deuterado se han obtenido sus espectros de RMN en dimetilsulfóxido-d₆, disolvente en el que es posible alcanzar concentraciones más adecuadas para la adquisición del espectro con una buena resolución. Por este motivo, la comparación del espectro de este compuesto con los de otros análogos obtenidos en disolución de deuteriocloroformo ha de tener en cuenta que el desplazamiento químico de las señales está influido por la utilización de un disolvente distinto.

En este espectro, el protón PCHP aparece como multiplete a 4,97 ppm y los grupos metoxilo 2-MeO y 4-MeO aparecen como singletes a 3,76 y ca. 3,22 ppm, respectivamente.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **30**

De nuevo, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ evidencian el resultado obtenido, ya que muestran dos dobletes en todos los casos; uno, correspondiente a P_A , a campo bajo (12,0 ppm, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 42,4$ Hz en **26**; 8,7 ppm, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 51,0$ Hz en **27**; 11,4 ppm, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 53,4$ Hz en **28**; 11,4 ppm, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 54,3$ Hz en **29**, y 11,0 ppm, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 53,4$ Hz en **30**); y otro, correspondiente a P_B , a campo alto (-13,9 ppm en **26**; -14,3 ppm en **27**; -8,9 ppm en **28**; -8,9 ppm en **29** y -12,1 ppm en **30**). Se observa que el espectro de **30** tiene una estructura análoga a la de los espectros de productos de adición de monoaminas (compuesto **26**) o hidrazinas (compuesto **27**), de modo que es difícil discriminar entre el producto de adición doble y un posible producto de monoaddición.

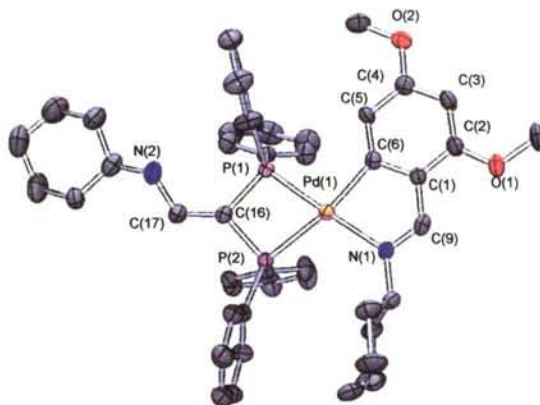
La diferenciación entre estas dos posibilidades a través del RMN podría hacerse mediante la observación de las señales correspondientes a los protones del anillo de piperazina, ya que, en el caso de que la adición fuese doble, todos los protones estarían unidos a carbonos en posición α a un átomo de nitrógeno terciario, mientras que si fuese simple habría un nitrógeno secundario y otro terciario, lo cual provocaría mayores diferencias entre las señales de los protones mencionados.

La resonancia de los grupos CH_2 en el espectro de RMN de ^1H de la piperazina libre se produce a 2,67 ppm, y en piperazinas N-sustituidas la señal se desplaza ligeramente a campo alto,¹⁶⁵ por lo que deberían aparecer en un intervalo aproximado de 2,0-2,6 ppm. Sin embargo, en el caso del compuesto **30**, las señales que aparecen en esta zona del espectro se solapan con las señales correspondientes a los protones del anillo ciclohexilo, por lo que no es posible discriminar inequívocamente entre los dos casos.

A pesar de esta dificultad, se puede obtener la confirmación definitiva de que ha tenido lugar la adición doble a partir de los resultados de espectrometría de masas y de la consideración de la estequiometría, ya que, cuando la reacción se lleva a cabo en relación molar complejo **4**/ piperazina 2:1, el complejo de partida se consume completamente.

En el caso del compuesto **30**, las medidas de conductividad no permiten distinguir entre el producto de monoaddición de la piperazina (electrolito 1:1) y el de adición de ésta a dos unidades ciclotmetaladas (electrolito 2:1), ya que la medida experimental que se registra corresponde a valores de la conductividad por unidad de masa (que se transforma en conductividad molar considerando una masa molecular concreta). Realmente, la distinción entre un caso y el otro podría llevarse a cabo solamente si se pudiese tener en cuenta la distinta movilidad de la especie mononuclear y la dinuclear. Sin embargo, dado que se dispone del dato de la masa molecular, obtenida a partir del espectro de masas, los cálculos pertinentes permiten concluir que, efectivamente, se trata de un electrolito 2:1.

Mediante difusión gaseosa de dietiléter en disoluciones de **26** en cloroformo se ha logrado crecer monocristales de éste, lo que ha permitido determinar su estructura molecular. Al igual que en el caso del compuesto **10**, el átomo de paladio se encuentra en un entorno planocuatado ligeramente distorsionado, constituido por un átomo de nitrógeno del grupo imino, un átomo de carbono en *orto* del anillo bencénico y dos de fósforo de la difosfina actuando como ligando quelatante.



Estructura molecular del catión en el compuesto **26** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

La rigidez del anillo ciclotmetalado fuerza que el ángulo C(6)-Pd(1)-N(1) tenga un valor de 80,6(2)°, mucho menor que el valor teórico de 90°. El ángulo P(1)-Pd(1)-P(2) también resulta notablemente menor de los 90° propios de la coordinación planocuadrada, ya que tiene un valor de 71,49(6)°. Los requerimientos del anillo de cuatro miembros de la difosfina quelatada también llevan al ángulo P(1)-C(16)-P(2) a un valor de 94,2(3)°, mucho menor que los encontrados para ángulos P-C_{sp3}-P.

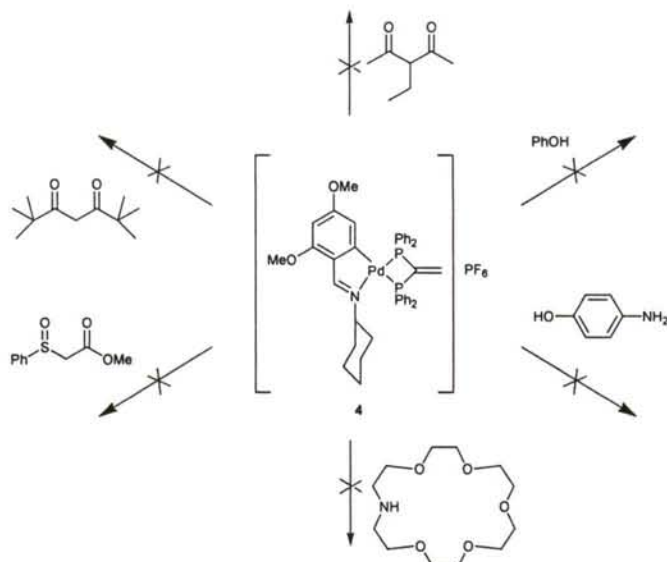
Con excepción del anillo ciclohexilo y de los grupos metoxilo, el fragmento ciclotmetalado es prácticamente plano: el plano de coordinación del átomo de paladio, compuesto por Pd(1), C(6), N(1), P(1) y P(2) es prácticamente plano, puesto que la desviación media es tan sólo de 0,0677 Å. La desviación media del plano de mínimos cuadrados del anillo fenílico metalado (C1, C2, C3, C4, C5, C6; plano 1) es de 0,0054 Å; y la del metalaciclo (Pd1, C1, C6, C9, N1; plano 2) de 0,0146 Å. El ángulo entre estos planos es de 1,9°. Sin embargo, el anillo quelato de la difosfina (Pd1, P1, P2, C16) no es plano, con una desviación media del plano ideal de 0,1948 Å.

La distancia paladio-carbono es un poco menor que la suma de los radios covalentes y las distancias paladio-nitrógeno y paladio-fósforo un poco mayores, por las mismas razones ya apuntadas para los compuestos **4** y **10**. También se manifiesta de nuevo la mayor influencia *trans* del carbono respecto al nitrógeno en la mayor longitud de la distancia de enlace Pd-P(*trans*-C) sobre la Pd-P(*trans*-N), que es de 2,3939(18) Å en el primer caso frente a 2,2667(18) Å en el segundo caso. La distancia de enlace entre los átomos de carbono C13 y C14 es 1,519(10) Å, valor que corresponde a un enlace sencillo carbono-carbono (ca. 1,50 Å).

El anillo ciclohexilo adopta una conformación silla. Dicho compuesto cristaliza en un grupo centrosimétrico, P2₁/n, por lo que están presentes los dos enantiómeros. De este modo, en la figura superior se puede establecer configuración absoluta (C16R) para el centro quiral, pero dicha asignación corresponde simplemente a la molécula elegida para constituir la unidad asimétrica (*vide supra*) y en el monocristal existen los dos enantiómeros.

F. LIMITACIONES DE LA REACCIÓN DE ADICIÓN

A pesar de que, tal como hemos visto al discutir la reactividad de los compuestos **4** y **5**, el doble enlace de la vdpp coordinada se encuentra activado frente a las reacciones de adición de nucleófilos, también hemos observado que el éxito de las mismas depende de manera acusada de la naturaleza de los nucleófilos empleados, ya que, cuando éstos presentan características estéricas y/o electrónicas poco favorables, ya no es posible funiconalizar la difosfina mediante la reacción de adición:



En el apartado 4.2.1.D. se discutió como la 3-etil-2,4-pentanodiona no llega a reaccionar con **4**, independientemente de las condiciones utilizadas; mientras que en el caso de **5** se llega a constatar que la reacción tiene lugar, aunque sólo parcialmente. Por lo tanto, se concluye que la presencia de un sustituyente etilo en la posición α a ambos grupos carbonilo resulta ser una importante limitación para llevar a cabo la adición al doble enlace de la fosfina quelatada, presumiblemente debido al impedimento estérico entre dicho grupo y los anillos fenilo del ligando difosfina. Sin embargo, la existencia en la misma posición de grupos Me o Cl, más pequeños, no resulta un obstáculo para que la adición tenga lugar, como sucede en el caso de los compuestos **15-17**; ni tampoco lo son las cadenas alifáticas que dan lugar a un ciclo o heterociclo de cinco miembros, tal y como ocurre en los compuestos **18** y **19**. Tampoco otros reactivos que presentan un alto impedimento estérico en el entorno del átomo que actúa como nucleófilo dieron lugar al esperado producto de adición: así, la 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona o la amina secundaria 1-aza-18-corona-6 no reaccionan con **4** bajo condiciones análogas a las empleadas con otras cetonas y aminas, recuperándose intacto el complejo de partida.

Pero los requerimientos para el éxito de la reacción no son exclusivamente de carácter estérico, ya que cuando se intenta hacer reaccionar el compuesto **4** con fenol o 4-aminofenol se observa que la adición no tiene lugar. En este caso, probablemente sea debido a que la conjugación de los pares solitarios de oxígeno y nitrógeno con el anillo bencénico convierte a fenoles y anilinas en nucleófilos menos reactivos que los alcoholes y aminas alifáticas. En este sentido, también cabe mencionar que la reacción con el fenilsulfonilacetato de metilo tampoco tiene lugar, mientras que, en las mismas condiciones de reacción, sí se logra obtener el derivado de fenilsulfonilacetato de metilo, **20**; hecho que se puede justificar sobre la base de la menor acidez de los hidrógenos en posición α a los grupos estabilizadores de carga.

Tampoco los intentos de adición del compuesto **68**, que puede actuar como nucleófilo a través del átomo de nitrógeno de la aminodifosfina, sobre la vdpp coordinada en el complejo **4**

dieron el resultado esperado, ya que no ha sido posible aislar ningún producto puro de la mezcla de reacción.

Y por lo que hace al compuesto **67**, derivado de la dppm, ha de decirse que ni siquiera hubo ocasión de comprobar las propiedades nucleofílicas de la especie desprotonada, ya que al tratarlo con metilitio en condiciones similares a las descritas para la desprotonación de su complejo con manganeso(I),¹⁶³ se produjo su descomposición.

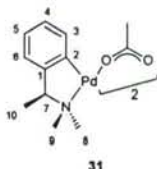
En otro plano, la facilidad con la que la vdpp coordinada sufre la reacción de adición conjugada con determinados nucleófilos lleva a pensar que el doble enlace de otras difosfinas, como la *cis*-dppe, isómero estructural de la anterior, ó de la vdpmp, en la que el grupo vinilideno se encuentra separado de los átomos de fósforo por sendos grupos metileno, podría verse activado de manera similar frente a la reacción que nos ocupa. Sin embargo, los ensayos llevados a cabo, con metanol y con acetilacetona en presencia de una base, sobre los compuestos **62-64**, derivados de la *cis*-dppe, y **65**, de la vdpmp, todos ellos análogos a **4** y **5**, han demostrado que tal activación no tenía lugar en la medida necesaria, recuperándose intactos los complejos de partida. Por otra parte, en el caso de la vdpmp se ha ensayado también el complejo **66**, en el que esta fosfina actúa como ligando bidentado puente a fin de analizar si este nuevo modo de coordinación sí era capaz de activar la reacción de adición. Sin embargo, también en este caso el resultado ha sido negativo.

2.3.2.2. Compuestos derivados del ligando (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina.

El ligando (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina es una amina quiral, disponible en el mercado en forma enantioméricamente pura, que se puede ciclometalar por reacción con $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ en metanol. Por ello se ha considerado oportuno utilizar sus derivados ciclometalados para ensayar las posibles consecuencias que se derivan de llevar a cabo la reacción de adición sobre la **vdpp** coordinada a un fragmento ciclopaladado de naturaleza quiral.

Con este fin se ha rediseñado y optimizado la síntesis de los derivados ciclometalados dímeros con puentes acetato y cloro, **31** y **32**, respectivamente; síntesis ya descrita en la bibliografía,^{166,167} puesto que, además, la del primero de ellos se había llevado a cabo *in situ* con el único fin de analizar cualitativamente su potencial catalítico, por lo que los autores no aislaron ni caracterizaron dicha especie.

A. COMPUESTO CICLOMETALADO DÍMERO CON LIGANDOS ACETATO PUENTE.



El compuesto **31** se preparó en buen rendimiento (90%) siguiendo el método de uso habitual en el equipo de investigación; es decir, por reacción de la (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina con acetato de paladio en tolueno.

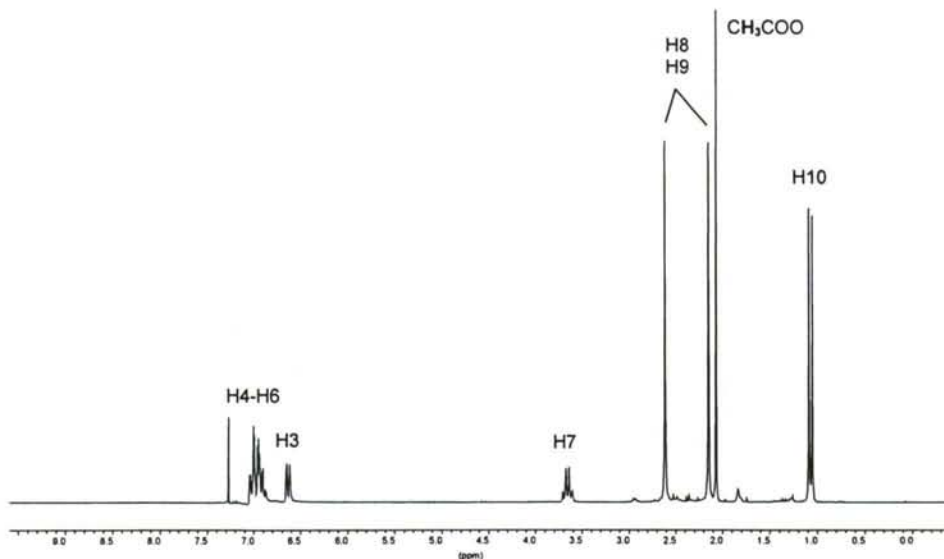
El espectro de masas de este producto muestra varias señales (ver **tabla 3**) correspondientes tanto al ión molecular como a los que surgen de su secuencia de fragmentación.

Su espectro de infrarrojo (**tablas 10 y 13**) permite deducir, tal y como se describió en el apartado 2.3.1.2.B, que los ligandos acetato se encuentran actuando como bidentados puente.

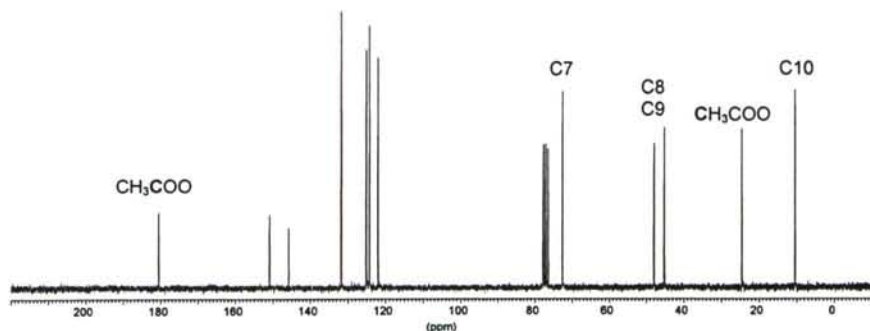
El espectro de RMN de ^1H de este complejo presenta en torno a 6,95 ppm un multiplete correspondiente a los protones H4, H5 y H6; y en 6,63 ppm un doblete [$^3J(\text{H3H4})=7,3\text{Hz}$] que se asignó a H3, puesto que es el protón aromático más próximo al carbono metalado, y, por lo tanto, el que ve modificado su entorno electrónico en mayor medida como consecuencia de la ciclometalación del ligando. La señal correspondiente a H7 aparece como un cuatriplete a 3,65 ppm [$^3J(\text{H7H10})=6,8\text{Hz}$] por acoplamiento con el grupo metilo H10, cuya señal se observa como un doblete a 1,06 ppm.

¹⁶⁶ T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S.-I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2318

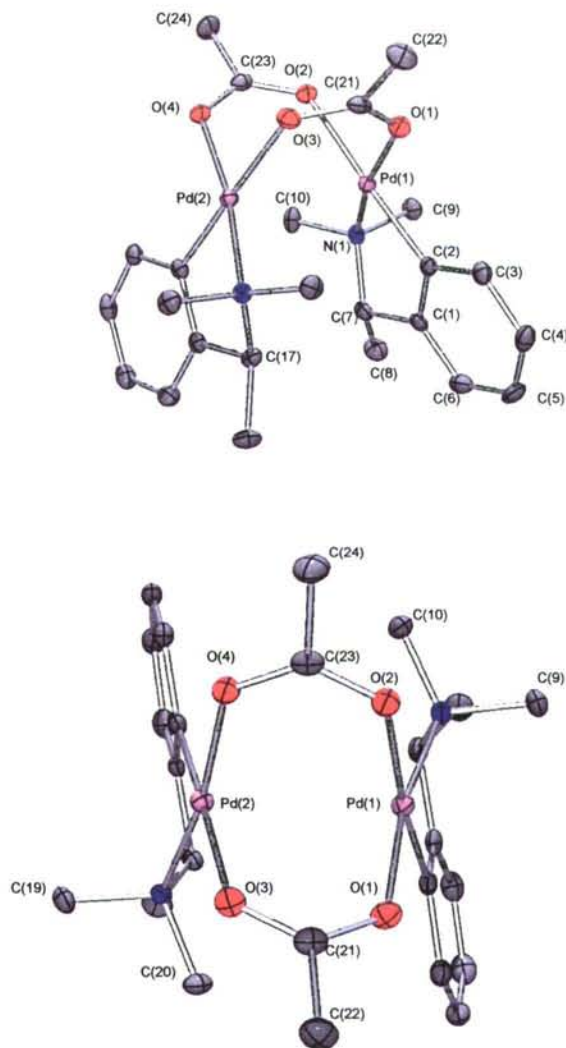
¹⁶⁷ K. Tani, L.D. Brown, J. Ahmed, J.A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7876

Espectro de RMN de ^1H del compuesto 31

Los protones H8 y H9 muestran dos señales diferentes, a 2,61 y 2,15 ppm, por ser diastereotópicos, debido al carácter asimétrico de C7 y a que la rotación en torno al enlace C7-N está bloqueada por la formación del anillo ciclometalado. Estas dos señales no han podido ser asignadas individualmente. Además, los metilos del acetato se observan como una única señal *singlete*, a 2,06 ppm, lo que indica que el dímero tiene disposición *anti*. Esta estructura se ve confirmada por el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, que muestra una única señal para cada carbono del grupo acetato, a 180,6 ppm (COO) y 24,6 ppm (CH₃COO). Del resto de señales cabe destacar las correspondientes a C8 y C9, a 47,9 y 45,1 ppm, manifestando nuevamente la no equivalencia de los dos sustituyentes del fragmento dimetilamino.

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 31

La difracción de rayos X aplicada sobre un monocristal crecido mediante difusión líquida de *n*-hexano en una disolución del compuesto en cloroformo ha permitido determinar la estructura molecular del compuesto en fase sólida.



Estructura molecular del compuesto **31** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

El cristal está formado por moléculas dinucleares discretas, separadas por distancias de van der Waals, que poseen una simetría aproximada C_2 , con el eje binario situado perpendicularmente al vector Pd(1)-Pd(2).

Se trata, una vez más, de un dímero en disposición *anti*, unido por dos ligandos acetato puente entre los dos átomos de paladio, y con los dos fragmentos ciclometalados en una disposición relativa de "libro semiabierto", geometría análoga a la que se describió en el estudio de la estructura molecular del compuesto **2** (ver pág. 98).

Cada átomo de paladio se encuentra en un entorno planocuadrado determinado por el átomo de nitrógeno del grupo amino, un carbono *orto* del anillo fenílico y dos átomos de oxígeno (cada uno perteneciente a uno de los ligandos acetato) en disposición relativa *cis*.

El compuesto es quiral (ya que cada uno de los ligandos de la unidad dinuclear presenta un átomo de carbono estereogénico, el C bencilico, denotado por C7 y C17 en la figura) y cristaliza en el grupo espacial $P2_12_1$, del sistema ortorrómbico. El análisis de la estructura molecular confirma que la configuración es *S* en los dos carbonos bencilicos del dímero.

Las repulsiones entre los dos fragmentos ciclometalados, enfrentados en el dímero, unidas a la presencia del doble puente acetato entre los centros metálicos determina que los planos de coordinación de ambos átomos de paladio formen un ángulo diedro de $36,4^\circ$. Por otra parte, el ángulo diedro formado por los planos de los dos ligandos acetato es de $77,5^\circ$.

Los ángulos entre átomos adyacentes en la esfera de coordinación del paladio están en torno a los 90° teóricos, encontrándose la distorsión más acusada en el fragmento ciclometalado, C(1)-Pd(1)-N(1), con un ángulo de $81,97(11)^\circ$.

La distancia Pd(1)-Pd(2) es de $2,9661(4)$, lo cual sugiere que no hay interacción alguna entre los dos átomos metálicos, puesto que el radio covalente para el paladio(II) en un entorno planocuadrado es de, aproximadamente, $1,31 \text{ \AA}$.¹⁶⁸ La longitud de los enlaces paladio-nitrógeno es Pd(1)-N(1) = $2,080(2) \text{ \AA}$; magnitud próxima al valor de $2,011 \text{ \AA}$, suma de los radios covalentes de nitrógeno(sp^2) y paladio(II).

En contraste con esto, la distancia de los enlaces paladio-carbono, Pd(1)-C(2), $1,947(3) \text{ \AA}$, es sustancialmente más corta que la suma de los radios covalentes de carbono (sp^2) y paladio(II), $0,771$ y $1,31 \text{ \AA}$, respectivamente. Esto sugiere un cierto grado de carácter múltiple en el enlace Pd-C(sp^2), al igual que se ha observado en otros compuestos similares.

Las distancia paladio-oxígeno(*trans*-C), *ca.* $2,14 \text{ \AA}$, es más larga que la paladio-oxígeno(*trans*-N), *ca.* $2,05 \text{ \AA}$, poniendo de manifiesto la diferente influencia *trans* del carbono metalado y del átomo de nitrógeno.

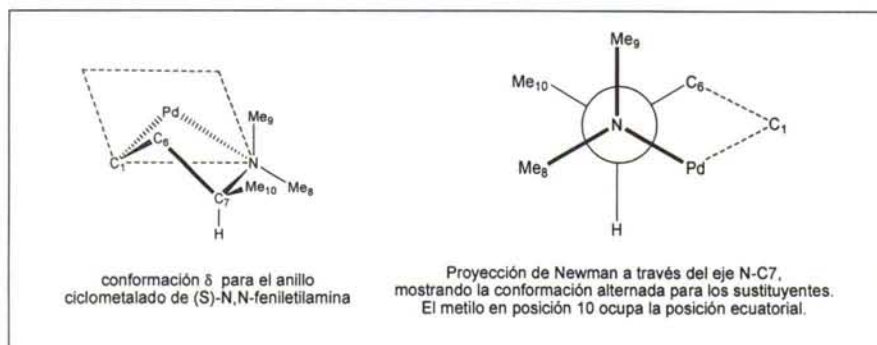


Figura I.

¹⁶⁸ M.R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.* **1970**, 3, 91.

La presencia de un átomo de carbono con hibridación sp^3 en el anillo ciclotmetalado impide su planaridad; de manera que éste presenta una disposición sesgada que responde a una conformación absoluta δ en la que el grupo metilo C10 del átomo de carbono estereogénico ocupa la posición ecuatorial, tal y como se ve en la figura I.

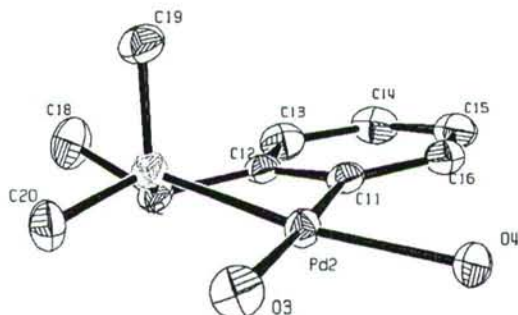


Figura II. Detalle de la estructura molecular del compuesto **31**, que representa una de las subunidades del dímero.

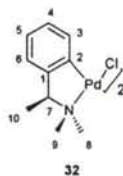
En la figura II se observa un fragmento de la estructura molecular en el que se aprecia la conformación alternada de los tres grupos metilo C18, C19 y C20, así como la posición pseudo-axial de este último.

Aunque existen otros ejemplos en los cuales el anillo metalado adopta esta conformación, con el metilo C10 en posición ecuatorial,¹⁶⁹ (ver Figura I) las fuerzas de repulsión entre los dos grupos ecuatoriales C10 y C8 suelen favorecer la disposición axial para dicho metilo C10 (conformación absoluta λ).¹⁷⁰ El que en este caso se adopte la conformación δ , con C10 ecuatorial, podría deberse a que esta disposición hace menores las repulsiones estéricas entre las subunidades ciclotmetaladas enfrentadas en la estructura plegada del dímero: en el caso de que el grupo C10 se situara en disposición axial, existieran grupos metilo axiales en ambas caras de cada subunidad ciclotmetalada, puesto que uno de los grupos metilo del fragmento NMe_2 ha de situarse forzosamente en posición axial, en la cara opuesta a C10. Sin embargo, al situarse C10 ecuatorial, sólo una de las caras está impedida, la que presenta el NMe axial; de modo que ahora ambas subunidades pueden minimizar su interacción estérica orientando su cara más impedida hacia el exterior del dímero (Figura I).

¹⁶⁹ H. Jendralla, C.H. Li, E. Paulus, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 1297.

¹⁷⁰ N.W. Alcock, D.I. Hulmes, J.M. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 395.

B. COMPUESTO CICLOMETALADO DÍMERO CON LIGANDOS CLORO PUENTE.



La reacción de **31** con NaCl en acetona/agua conduce al complejo **32** con un rendimiento superior al 95%, lo cual significa un rendimiento global del 85% respecto al ligando (S)-tmba, mayor que el 65% logrado por Ibers *et. al.*¹⁶⁷ en la reacción directa entre este ligando y tetracloropalladato sódico.

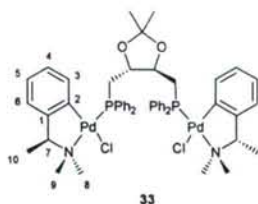
En el espectro de masas de **32** se observa una señal débil (1% BPI) a 547 uma/e que se puede asignar a la pérdida de uno de los ligandos cloro en el dímico. También muestra un pico a 254 uma/e (10% BPI) que corresponde al fragmento $[(L-H)Pd]^+$. Estos resultados no son suficientes para confirmar la estructura propuesta.

Tampoco su espectro de IR resulta clarificador a este respecto, pues la molécula no presenta enlaces múltiples ni grupos que den lugar a bandas de vibración que puedan ser identificadas inequívocamente.

La confirmación de que, efectivamente, se ha obtenido la especie propuesta proviene de la comparación de su espectro de RMN de 1H con el publicado por Nelson *et. al.*¹⁷¹ Dicho RMN muestra duplicadas las señales correspondientes a cada uno de sus protones, ya que en disolución existe un equilibrio entre sus dos conformeros, *sin* y *anti*. Los mismos autores determinaron además, mediante difracción de rayos X, las estructuras moleculares de los derivados análogos con ligandos bromo y yodo puente, encontrando que en estado sólido es más estable el conformero *sin*, conclusión que extrapolan al caso del derivado con puentes cloro, del que no se han logrado aislar monocristales. Estas estructuras moleculares también muestran que, para el compuesto dímico con ligandos bromo puente, uno de los grupos metilo C10 se encuentra en disposición ecuatorial y el del otro fragmento en posición axial, mientras que, para el compuesto con ligandos yodo puente, ambos grupos C10 se encuentran en posición axial, contrariamente al resultado encontrado en el presente trabajo para el dímico con ligandos acetato (ver discusión del compuesto **31**). La razón más plausible es que la estructura de los dímeros con puentes halógeno no está plegada como en los derivados con acetato, por lo que ya no existen repulsiones estéricas entre subunidades que dificulten la disposición axial del sustituyente metilo C10, que es la más favorable, en ausencia de otros factores, ya que minimiza las interacciones estéricas entre sustituyentes metilo en posición ecuatorial.

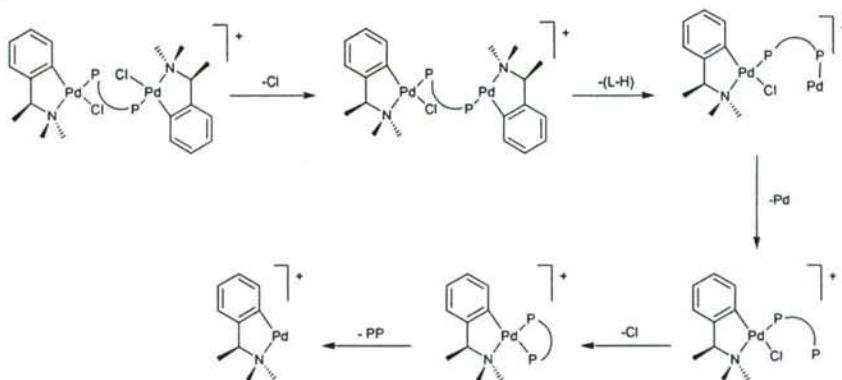
¹⁷¹ N. Gul, J.H. Nelson, *Organometallics* **2000**, *19*, 91.

C. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LA DIFOSFINA (R,R)-DIOP.



El compuesto **32** reacciona con la difosfina (4*R*,5*R*)-4,5-bis(difenilfosfinometil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano, (*R,R*)-DIOP, para dar el complejo dinuclear **33** en rendimiento moderado (56%). Aunque este compuesto presenta cuatro carbonos asimétricos, sólo se encuentra presente un isómero óptico, ya que se partió de reactivos ópticamente puros, tanto en el caso de la amina ciclometalada como en el caso de la fosfina.

El espectro de masas de este compuesto presenta el pico más intenso a 1043 uma/e, correspondiente al fragmento $[M-Cl]^+$, resultante de la pérdida de un átomo de cloro; así como otras señales a 895 (23% BPI) y 788 (12% BPI) uma/e que se asignan a los fragmentos $[M-Cl-(L-H)]^+$ y $[M-Cl-(L-H)-Pd]^+$, respectivamente. El estudio de estas señales y de otros tres picos correspondientes a fragmentos menores (ver **tabla 3**), no sólo justifica la estructura propuesta, sino que, además, permite sugerir para esta molécula la vía de fragmentación que se muestra en la figura inferior.



Fragmentación del compuesto **33**; PP, difosfina; (L-H), ligando desprotonado.

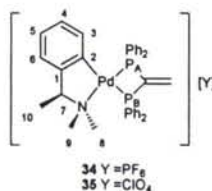
Si bien la fragmentación de complejos con ligandos difosfina puente sólo se ha estudiado para este compuesto, concuerda con la encontrada para otros complejos ciclometalados de este tipo en la bibliografía.¹⁷²

Una única señal singlete a 34,3 ppm en el espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ confirma que el ligando difosfina se encuentra coordinado de manera simétrica, es decir, actuando como ligando bidentado puente. Asimismo, en el espectro de RMN de 1H se observan dos señales doblete que se asignan a los metilos de las posiciones 8 y 9, desdobladas por acoplamiento con el átomo de fósforo, a 2,74 [$^4J(PH)=1,96$ Hz] y 2,70 ppm [$^4J(PH)=2,92$ Hz],

¹⁷² L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 49.

respectivamente. También se observan las señales correspondientes a los protones del ligando difosfina coordinado: $\delta(\text{CMe}_2)=1,12\text{s}$; $\delta(\text{OCH})=4,54\text{m}$; $\delta(\text{CH}_2\text{P})=3,01\text{m}$; $2,40\text{m}$.

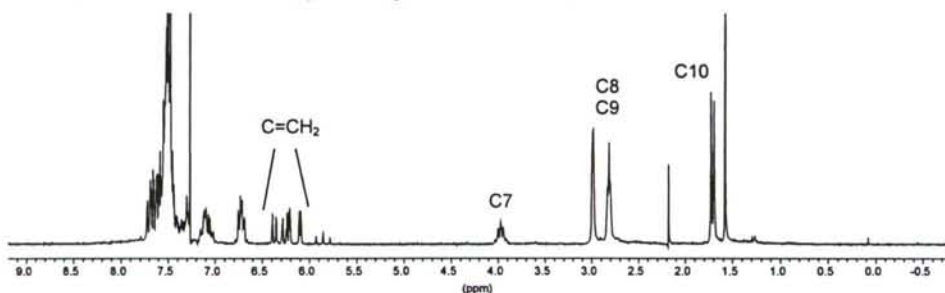
D. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LA VDPP ACTUANDO COMO QUELATO.



La reacción del compuesto **32** con la difosfina **vdpp** en relación molar 1:2 en acetona/agua a temperatura ambiente da lugar a los compuestos **34** y **35**, según se lleve a cabo en presencia de hexafluorofosfato amónico o perclorato sódico, respectivamente. Los productos finales se obtienen como sólidos blancos en muy alto rendimiento, 95% (**34**) y 98% (**35**).

La estructura propuesta concuerda con los resultados de los espectros de masas, en los que se observa como pico más intenso el correspondiente al ión molecular (650 uma/e) y también una señal de intensidad media que se asigna al fragmento formado por el átomo de paladio y la difosfina (502 uma/e).

La espectroscopía infrarroja permite detectar la presencia del correspondiente contraión, PF₆⁻ (**34**) y ClO₄⁻ (**35**), mediante la banda característica de tensión que muestran estos aniones: en torno a 850 cm⁻¹ el primero y a 1090 cm⁻¹ el otro.

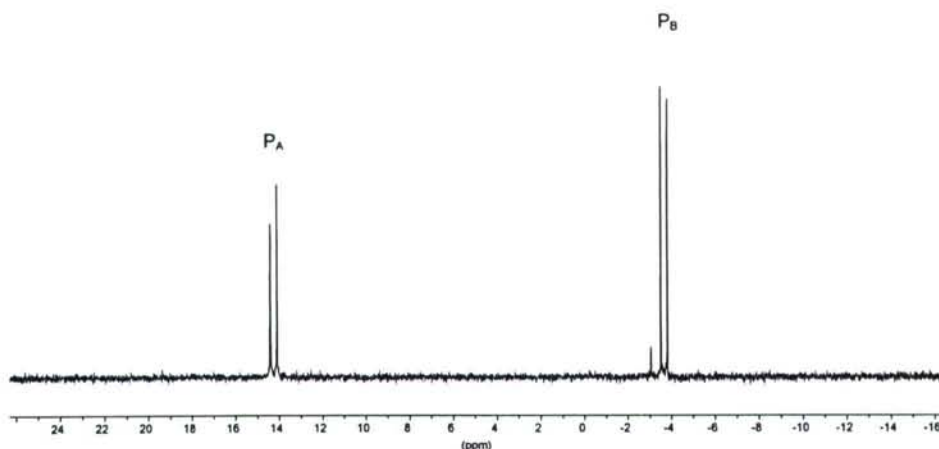


Espectro de RMN de ¹H del compuesto **34**

En el espectro de RMN de ¹H, el multiplete ca. 6,30 ppm se asigna a los protones del grupo vinilo de la fosfina. Tanto su desplazamiento químico como los acoplamientos con los átomos de fósforo ponen de manifiesto que dicho ligando está coordinado al centro metálico; hecho que confirma el espectro de RMN de ³¹P-{¹H}, que muestra dos dobletes, uno ca. 14,1 ppm, correspondiente a P_A [²J(P_AP_B)=ca. 25 Hz] y otro ca. -3,7 ppm, que se asigna a P_B, en un patrón de señales típico de la difosfina actuando como ligando bidentado quelato.

El espectro de RMN también diferencia claramente a cada uno de los metilos del grupo NMe₂, tanto por su desplazamiento químico como por su multiplicidad, puesto que se observan como un doblete a 3,00 ppm [⁴J(HP_A)=1,9 Hz] y un triplete a 2,81 ppm [⁴J(HP_A)=⁴J(HP_B)=3,4 Hz], ya que su distinta disposición espacial no sólo se manifiesta en el diferente entorno

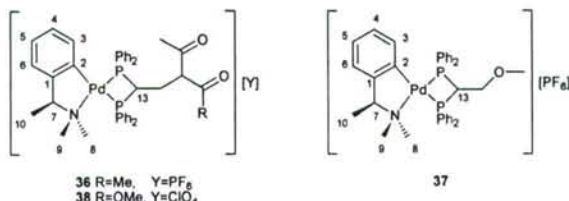
químico de ambos, sino también en su acoplamiento con el fósforo: la distinta posición en el espacio hace que, mientras que uno de ellos sólo se acopla con el fósforo situado en posición trans-N, el otro se acople con ambos. Este hecho ya había sido observado por McFarlane *et al.* en compuestos similares.¹⁷³



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **34**.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ para el compuesto **34** confirma que los metilos C8 y C9 son diastereotópicos, pues su resonancia se asigna a dos señales singlete a 52,6 y 49,4 ppm. El carbono del grupo vinilo terminal resuena a 139,6 ppm como un triplete, acoplado, [$^3J(\text{PC})=6,0$ Hz], con ambos átomos de fósforo

E. COMPUESTOS DE ADICIÓN (**36-38**)



Los complejos quirales **34** y **35** sufren reacciones de adición nucleófila, tanto de compuestos 1,3-dicarbonílicos, como de alcoholes. Así, **34** reacciona tanto con acetilacetona (en presencia de carbonato sódico) como con metanol, dando lugar a los productos **36** (79%) y **37** (81%), respectivamente. Dado que, como se comentó en la síntesis de los compuestos **22** y **23**, los derivados con perclorato resultan ser más reactivos que los que contienen hexafluorofosfato, también se ensayó la reacción de adición del acetoacetato de metilo, un β -cetoéster, sobre el complejo **35**, obteniéndose así el compuesto **38** con un rendimiento del 84%.

Los espectros de masas de estos tres compuestos muestran en todos los casos una señal intensa correspondiente al ión molecular, que aparece a una relación m/z de 750 (81%

¹⁷³ W. McFarlane, J.D. Swarbrick, J.L. Bookham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3233.

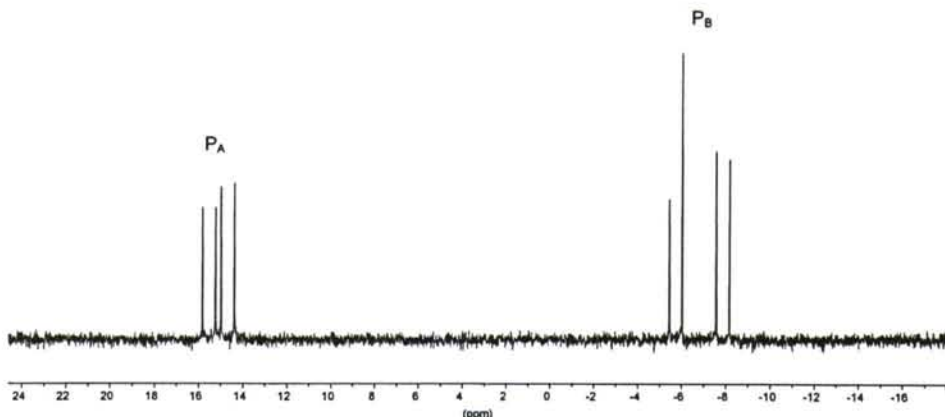
BPI), 682 (100 % BPI) y 766 (100% BPI) para los compuestos **36**, **37** y **38**, respectivamente; lo cual es concordante con las estructuras propuestas.

La espectroscopía infrarroja no aporta datos relevantes sobre la naturaleza del compuesto **37**, pero sí para los compuestos derivados **36** y **38**, ya que en el primero de ellos se puede observar, a 1702 cm^{-1} , una señal que corresponde al grupo carbonilo, mientras que el espectro del segundo muestra dos bandas fuertes a 1736 y 1718 cm^{-1} , correspondientes a sus dos grupos carbonilo.

Tal como ya se discutió detalladamente para el caso del compuesto **6**, la espectroscopía de RMN de ^1H aporta evidencias claras de que la adición ha tenido lugar, puesto que, por una parte, ya no se observa la señal correspondiente a los protones del grupo vinilo que aparecía en el compuesto de partida (compuestos **34** y **35**), y, por otra, los tres espectros de RMN de ^1H muestran, ca. $4,65\text{ ppm}$, la señal correspondiente al protón H13.

Tanto en el compuesto **36** como en el **37** existen dos carbonos asimétricos: uno de ellos es el carbono C7, que tiene la configuración fija S; mientras que el otro es C13, que como resultado de la reacción de adición puede adoptar, en principio, cualquiera de las dos configuraciones, R ó S. Por lo tanto, cabe esperar dos diastereoisómeros, de configuraciones (S, R) y (S, S), para cada uno de estos dos compuestos.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de ambos compuestos muestran dos dobletes a campo bajo y otros dos a campo alto, relacionados dos a dos por sus constantes de acoplamiento; lo que indica que, efectivamente, durante la reacción se forman dos especies diferentes.

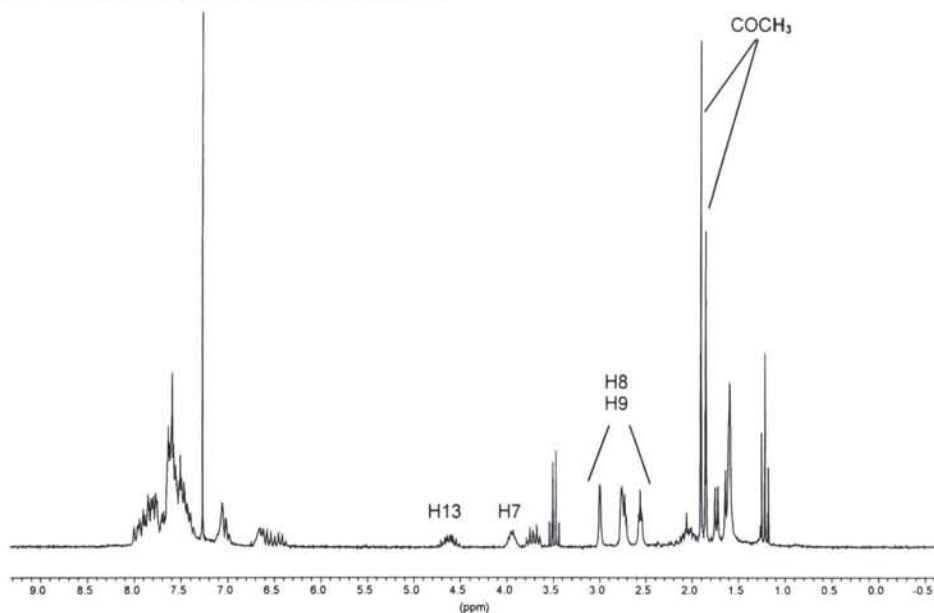


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **36**.

Cabría esperar que, debido al carácter quiral de los complejos de partida, la reacción de adición presentara algún grado de estereoselectividad, de modo que uno de los diastereoisómeros predominase sobre el otro. Sin embargo, el RMN de ^1H , que presenta dos señales para cada uno de los protones H8, H9 y H10, muestra, a través de la integración de éstas, que la relación de isómeros es 1:1. Es decir, que el carácter asimétrico del carbono C7 en el compuesto de partida no es suficiente para inducir estereoselectividad en la reacción. Este hecho no es demasiado sorprendente si se tiene en cuenta que el grupo metilo en la

posición 10 no es especialmente voluminoso; por lo que su influencia estérica no puede ser muy acusada. Y, por otra parte, se encuentra relativamente lejos del doble enlace C=C de la fosfina, por lo que las dos caras del complejo no deben de ser muy diferentes respecto al ataque por parte del nucleófilo al carbono vinílico terminal.

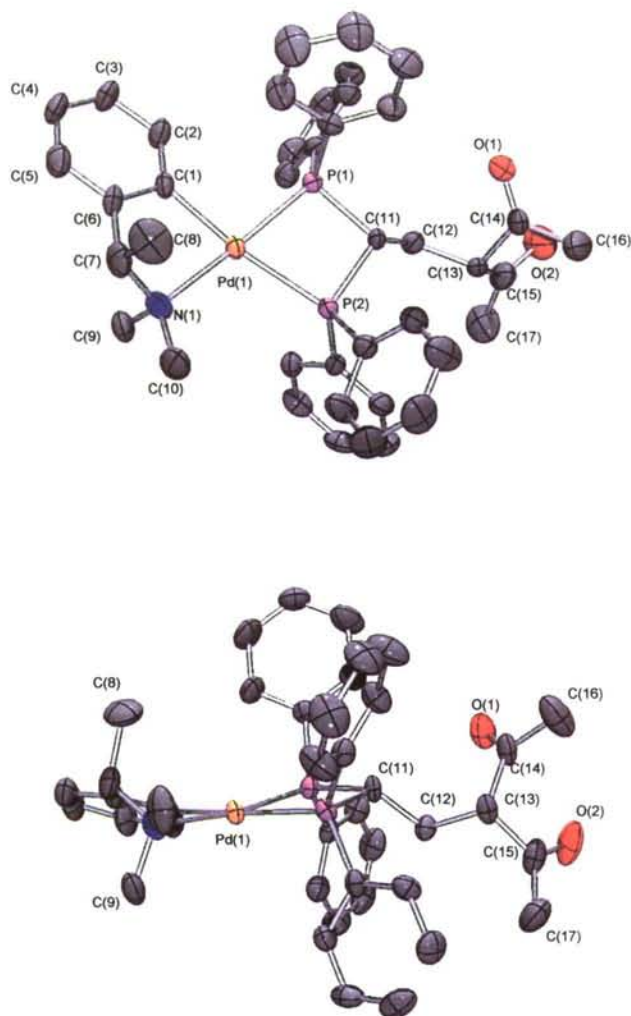
Por otra parte, en los espectros de RMN de ^1H se observan también las señales características del fragmento adicionado: En el caso de **36**, la resonancia del protón en posición α a ambos grupos carbonilo aparece como un multiplete a 3,71 ppm y los protones de los grupos acetilo aparecen como dos singletes a 1,94 y 1,85 ppm. En cuanto al espectro del compuesto **37**, presenta una señal multiplete a 3,25 ppm, que corresponde al grupo CH_2O , y otros dos singletes, a 2,94 y 2,90 ppm asignadas al grupo OCH_3 . La existencia de dos señales tanto para los dos acetilos equivalentes de **36** como para el único grupo metoxilo de **37** se debe a la existencia de los dos diastereoisómeros.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **36**

En cuanto al caso del compuesto **38**, la adición de un compuesto dicarbonílico no simétrico provoca, como se discutió anteriormente, la aparición de un tercer centro estereogénico. Por lo tanto, y dado que la configuración de C7 es fija, en este caso son posibles cuatro diastereoisómeros, de configuración (S,R,R), (S,R,S), (S,S,R) y (S,S,S); lo que concuerda con su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, en el que aparecen cuatro señales doblete a campo bajo ca. 15,0 ppm [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = \text{ca. } 47,0 \text{ Hz}$] y otras cuatro señales doblete a campo alto ca. -6,6 ppm, correspondientes a ambos átomos de fósforo en cada uno de los cuatro diastereoisómeros.

En este caso, la espectroscopía de ^1H no resulta tan clara, ya que sólo separa en dos señales las correspondientes a H10 y a los protones de los grupos metoxilo y acetilo.



Estructura molecular del catión del compuesto **36** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

La difracción de rayos X llevada a cabo sobre un monocristal de **36** crecido mediante difusión gaseosa de dietiléter en una disolución del compuesto en cloroformo ha permitido determinar su estructura molecular, que coincide con la propuesta a partir de los datos espectroscópicos.

El cristal pertenece al grupo $P2_1$, no centrosimétrico, y la unidad asimétrica contiene, además del contraión hexafluorofosfato, únicamente al catión molecular de configuración absoluta (*S,S*) que se muestra en la figura que antecede. Dado que, como se discute más arriba, la espectroscopía de RMN ha demostrado la no enantioselectividad de la adición, se deduce que cada uno de los diastereoisómeros ha cristalizado por separado.

De nuevo, el átomo de paladio se encuentra en un entorno planoc cuadrado ligeramente distorsionado determinado por el átomo de nitrógeno del ligando amina, el carbono en *orto* del anillo aromático y los dos átomos de fósforo de la difosfina actuando como ligando quelatante.

La suma de los ángulos en el entorno del átomo central es de $359,8^\circ$, siendo los ángulos más pequeños los correspondientes a los dos anillos quelato existentes en el entorno del metal, el del fragmento ciclometalado, $C(1)-Pd(1)-N(1)=80,1(2)^\circ$, y el del ligando difosfina, $P(1)-Pd(1)-P(2)=73,75(5)^\circ$. Los requerimientos del anillo de cuatro miembros de la difosfina quelatada también llevan al ángulo $P(1)-C(11)-P(2)$ a un valor de $95,4(2)^\circ$.

La geometría en torno al átomo de paladio es casi plana, siendo el mayor desplazamiento del plano de mínimos cuadrados formado por el átomo metálico y los átomos unidos a él [$Pd(1)$, $C(1)$, $N(1)$, $P(1)$ y $P(2)$] de $0,0893$ Å para el átomo $P(1)$. La desviación media del plano de mínimos cuadrados del anillo fenílico metalado [$C(1)$, $C(2)$, $C(3)$, $C(4)$, $C(5)$, $C(6)$] es de $0,0107$ Å, mientras que el metalaciclo [$Pd(1)$, $C(1)$, $C(6)$, $C(7)$, $N(1)$] no puede considerarse plano, pues presenta una desviación media del plano de $0,2058$ Å. En cambio, el anillo quelato de la difosfina [$Pd(1)$, $P(1)$, $P(2)$, $C(11)$] es casi plano, con una desviación media del plano ideal de $0,0073$ Å, y presenta un ángulo de $30,4^\circ$ con el plano del anillo bencénico.

La distancia paladio-nitrógeno es $2,141(6)$ Å más larga que el valor esperado de la suma de los radios covalentes de ambos átomos, lo que refleja la influencia *trans* del átomo de fósforo, tal como se discutió ya en otros compuestos. Por otra parte, tanto la distancia $Pd(1)-C(1)$ como las paladio-fósforo son más cortas que la suma de los correspondientes radios covalentes, indicando un cierto carácter parcial de doble enlace. La influencia *trans* del carbono respecto al nitrógeno se observa claramente en la mayor longitud de la distancia de enlace $Pd-P(trans-C)$ sobre la $Pd-P(trans-N)$, $2,3841(15)$ Å frente a $2,2301(15)$ Å.

La distancia de enlace entre los átomos de carbono $C11$ y $C12$ es de $1,525(8)$ Å, lo cual es una prueba indiscutible de que la adición ha tenido lugar, pues se trata de un valor propio de un enlace sencillo carbono-carbono (ca. $1,50$ Å).

Se observa que las distancias $C(14)-O(1)$ y $C(15)-O(2)$, de $1,212(9)$ Å y $1,215(9)$ Å, respectivamente, corresponden a las esperadas para un enlace doble $C=O$, (ca. $1,21$ Å).

En la estructura se puede observar que $C(8)$ ocupa la posición axial, es decir, que en el compuesto **36** el anillo quelato adopta una conformación λ , a diferencia de lo que sucedía en el caso del dímero con ligandos acetato puente, **31**, en la cual dicho carbono ocupaba la posición ecuatorial (*vide supra*). En efecto, la disposición axial para el carbono $C(8)$ es la más frecuentemente encontrada en la bibliografía, debido a que evita la repulsión estérica que aparecería entre $C(8)$ y $C(9)$ en caso de situarse ambos grupos en posición ecuatorial.¹⁷⁰ Estas consideraciones son coherentes con la propuesta de que la infrecuente disposición ecuatorial de $C(8)$ en el compuesto **31** se debe a la particular geometría de "libro semiabierto", que introduce impedimentos estéricos entre las dos subunidades.

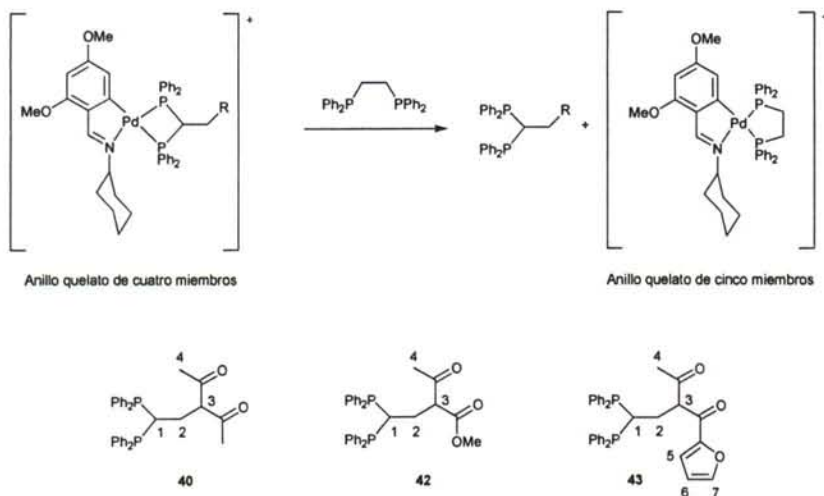
2.3.2.3. Reacciones de intercambio de fosfinas.

Las reacciones de adición nucleófila sobre la difosfina **vdpp** coordinada a un fragmento ciclometalado, ya sea un derivado del ligando *N*-(2,4-dimetoxibenciliden)ciclohexilamina (**1**), o de la (*S*)-*N,N*-dimetil-1-feniletilamina, (*S*)-tmba, han permitido la síntesis de nuevas difosfinas; que se mantienen coordinadas al correspondiente átomo de paladio. Como desde el punto de vista sintético es interesante aislar las nuevas fosfinas en estado libre, se llevaron a cabo una serie de reacciones orientadas a liberarlas mediante su sustitución por otros ligandos en la esfera de coordinación del paladio.

Con este fin, se trataron con el ligando difosfina 1,1-bis(difenilfosfino)etano, **dppe**, varios de los complejos conteniendo fosfinas funcionalizadas obtenidos en el presente trabajo, lográndose aislar en estado libre una serie de nuevas fosfinas no descritas en la bibliografía.

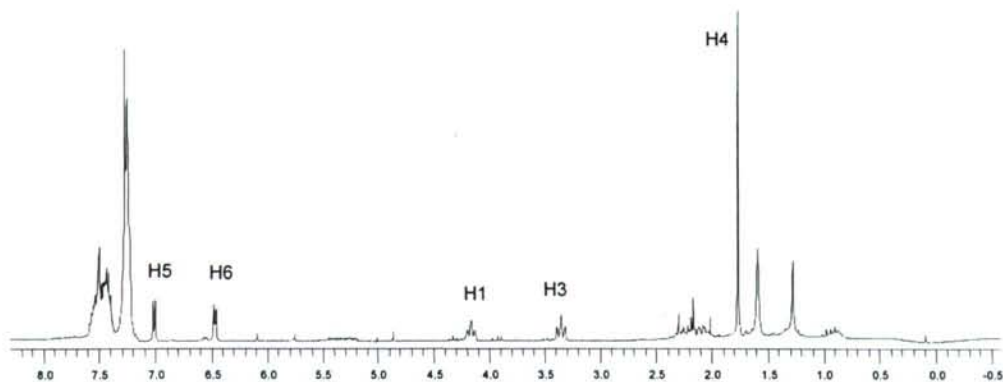
La elección de la difosfina **dppe** como ligando entrante se realizó sobre la base de que la estabilidad de un quelato depende, entre otros factores, del tamaño del anillo formado. En efecto, tanto la **vdpp** como las fosfinas derivadas de ella mediante las reacciones de adición llevadas a cabo forman un anillo quelato de cuatro miembros; mientras que la fosfina **dppe** quelata formando un anillo de cinco miembros, menos tensionado y, por tanto, más estable que el de cuatro, por lo que es de esperar que esta difosfina de cadena más larga desplace eficazmente a las derivadas de la **vdpp**.

Y, en efecto, al monitorizar mediante RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ la reacción entre la **dppe** y los compuestos **22**, **8** y **14** se ha comprobado, como se discute más adelante, que ésta ha entrado en la esfera de coordinación del paladio, expulsando de ella a las fosfinas funcionalizadas, **40**, **42** y **43**, respectivamente.



Las fosfinas **40**, **42** y **43** liberadas en las reacciones indicadas han podido ser aisladas puras mediante cromatografía en columna, lo que ha permitido su caracterización:

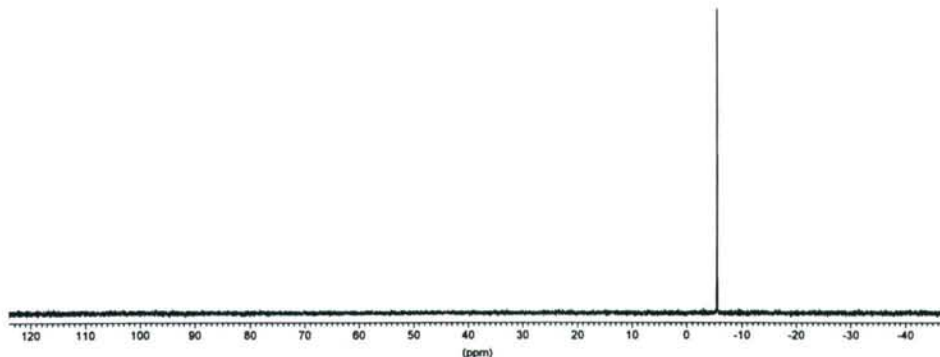
Los espectros de masas de **40**, **42** y **43** muestran todos un pico de intensidad media (entre el 23% y el 38% BPI) que corresponde al ión pseudomolecular $[\text{MH}]^+$, así como otro pico (entre el 20 y el 35% BPI) que se asigna al fragmento resultante de la pérdida del grupo acetilo (ver **tabla 5**).

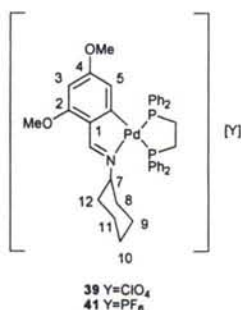
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **43**

Por otra parte, sus espectros de RMN de ^1H también se corresponden con las estructuras propuestas: en los compuestos **40** y **43** el protón H3 aparece como un triplete ca. 3,30 ppm [$^3J(\text{PH}_3) = \text{ca. } 6,7 \text{ Hz}$] debido al acoplamiento con ambos átomos de fósforo (en **42** se encuentra oscurecida por otras señales), mientras que la señal multiplete que aparece en 3,56 (**40**), 4,18 (**42**) ó 4,16 ppm (**43**) se asigna a H1, y el singlete en torno a 1,75 ppm corresponde a los protones del grupo acetilo, H4.

En el caso del compuesto **43**, se distinguen también una señal doble doblete a 6,46 ppm [$^3J(\text{H}_6\text{H}_7) = 2,0 \text{ Hz}$; $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 4,3 \text{ Hz}$] y un doblete a 7,0 ppm, que se asignan, respectivamente, a los protones H6 y H5 del anillo de furano.

En cuanto a sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, muestran una señal singlete a -5,7 ppm, dos señales ca. -5,7 ppm y un singlete a -5,5 ppm para los compuestos **40**, **42** y **43**, respectivamente. Aún no se ha llegado a una explicación satisfactoria al hecho de que el espectro de **42** presente dos señales en lugar de una, puesto que en este caso sólo cabe la posibilidad de isómeros ópticos, que son indistinguibles por RMN.

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **43**

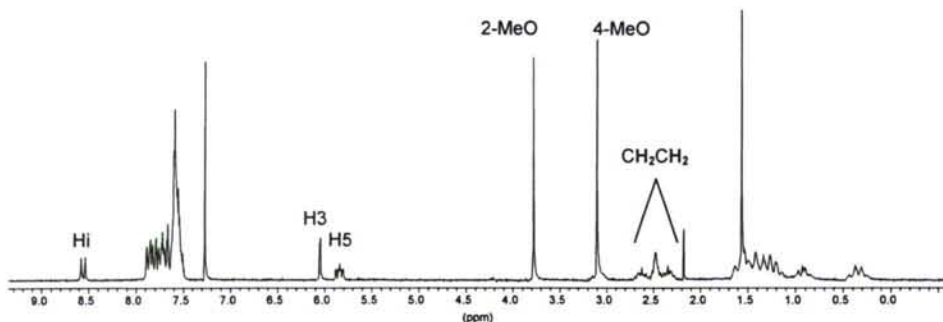


Con el objetivo de corroborar que los complejos formados en las reacciones de intercambio de fosfinas eran los correspondientes derivados quelato de la **dppe**, se sintetizaron los compuestos **39** y **41** mediante la reacción directa del complejo dímico con ligandos cloro puente, **3**, con la difosfina **dppe** en relación molar 1:2 y en presencia del correspondiente contraión, perclorato y hexafluorofosfato, respectivamente.

El pico de mayor intensidad de los espectros de masas obtenidos para estos dos complejos aparece a 750 uma/e, siguiendo la relación m/z y el patrón isotópico que corresponden al ión molecular.

Por otra parte, los correspondientes espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ presentan dos dobletes a 60,6 ppm [$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})=26,3$ Hz] y a 44,9 ppm; resultado que es congruente con la formulación propuesta.

Los resultados de la RMN de ^1H también son coherentes con la disposición del ligando **dppe** actuando como bidentado quelato. La asignación de las señales es muy similar a la llevada a cabo para los compuestos **4** y **5**, destacando en ellos la señal correspondiente a los protones del grupo etileno de la fosfina, que aparece como multiplete ca. 2,50 ppm.



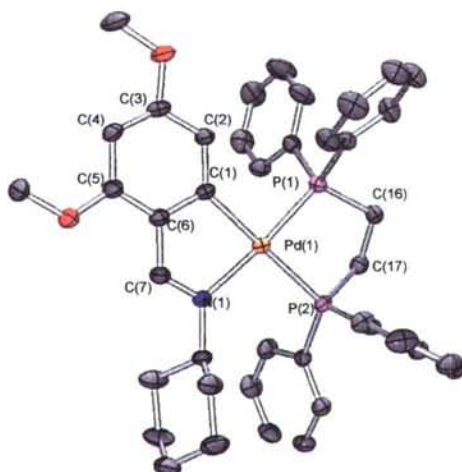
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **41**

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de RX de monocristal mediante difusión gaseosa de dietiléter en una disolución del compuesto **41** en cloroformo. Los cristales están constituidos por iones moleculares discretos, separados por distancias de no enlace. La unidad asimétrica contiene un catión complejo y un anión hexafluorofosfato, y el compuesto cristaliza en el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, del sistema monoclinico.

De nuevo, el átomo de paladio se encuentra en un entorno planocadrado ligeramente distorsionado, determinado por el átomo de nitrógeno del grupo imino, un átomo de carbono en

orto del anillo bencénico y los dos átomos de fósforo de la difosfina, actuando como ligando quelatante.

La suma de los ángulos en el entorno del átomo central es de $360,01^\circ$ siendo los ángulos más pequeños el del fragmento ciclometalado, C(1)-Pd(1)-N(1), y el del ligando difosfina, P(1)-Pd(1)-P(2), que valen, respectivamente, $81,23(13)^\circ$ y $84,92(3)^\circ$; este último valor sensiblemente mayor al observado en anillos quelato paladio-difosfina de cuatro miembros.



Estructura molecular del catión del compuesto **41** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

La distancia paladio-nitrógeno es de $2,100(3)$, sensiblemente más larga que la distancia promedio encontrada mediante cristalografía de rayos X para enlaces Pd-N(imínico), que es de $2,037$ Å,¹⁷⁴ lo que refleja la influencia *trans* del átomo de fósforo de la difosfina en este complejo. Sin embargo, la distancia paladio-carbono, $2,066(3)$, es ligeramente menor que el valor esperado de la suma de sus radios covalentes, $2,081$ Å; aunque algo mayor que la encontrada en el compuesto **2**, lo que pone de nuevo de manifiesto una ligera contribución de enlace múltiple M-C y la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo respecto a la del oxígeno del acetato.

Las distancias de enlace paladio-fósforo son más cortas que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, $2,41$ Å, indicando un cierto carácter parcial de doble enlace entre ambos átomos, tal y como se explicó anteriormente para otros complejos con ligandos difosfina (*vide supra*). La mayor influencia *trans* del carbono respecto al nitrógeno se observa claramente en la mayor longitud de la distancia de enlace Pd-P(*trans*-C) [Pd(1)-P(2), $2,3516(9)$ Å], sobre la Pd-P(*trans*-N) [Pd(1)-P(1)], $2,2471(10)$ Å].

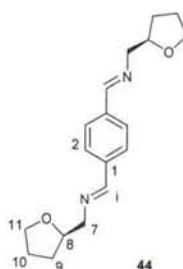
El anillo bencénico [C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)] es plano, con una desviación media del plano de $0,0045$ Å, así como el plano del metalociclo [C(1), C(6), C(7), N(1), Pd(1)], que presenta un valor para dicha magnitud de $0,0034$ Å. El ángulo entre ambos planos es de

¹⁷⁴ A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.

2,3°. Sin embargo, el anillo quelato de cinco miembros de la fosfina no es plano, sino que se encuentra alabeado, como era de esperar del carácter sp^3 de los carbonos puente entre ambos átomos de fósforo.

Al comparar los espectros de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$ de estas dos especies puras con los correspondientes a las mezclas de reacción, antes de la etapa de aislamiento cromatográfico de las nuevas fosfinas, se ha podido comprobar que los complejos formados en las reacciones entre la **dppe** y las especies de partida **8**, **14** y **22** son, en efecto, los esperados **39** y **41**.

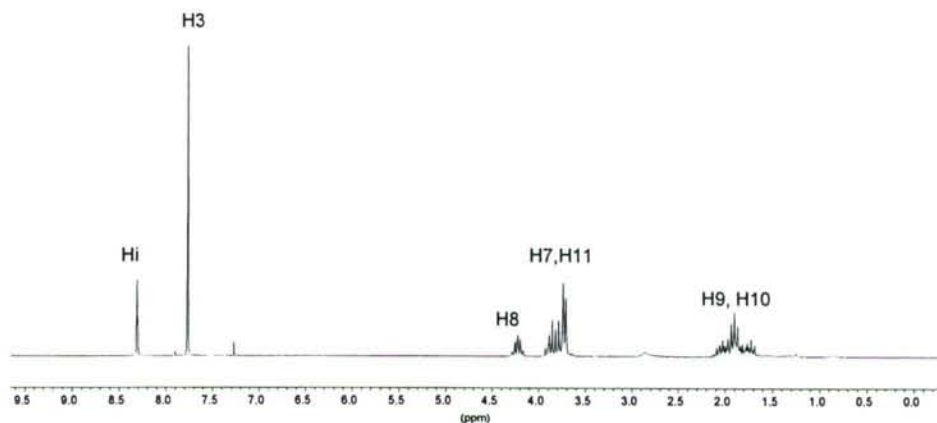
2.3.2.4. Compuestos derivados del ligando **44**.



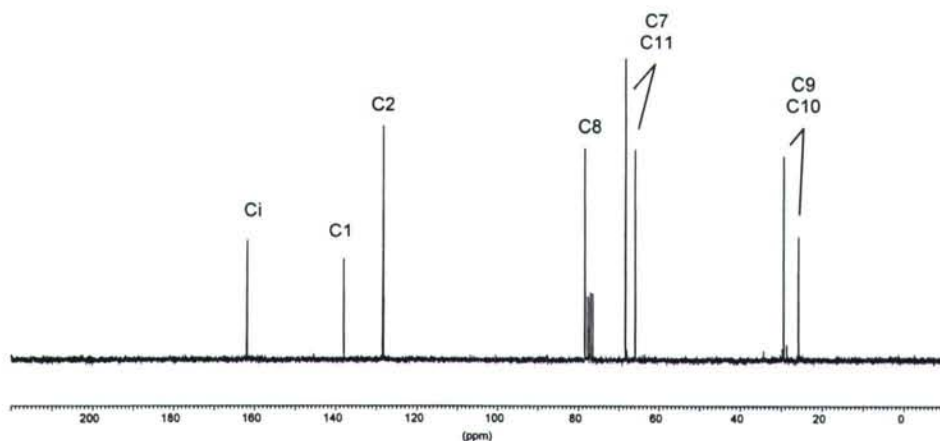
El ligando doble **44** se preparó mediante la condensación de Schiff entre tereftaldehído y (*R*)-tetrahidrofurfurilamina, en relación molar 1:2. La reacción, llevada a cabo en cloroformo a reflujo, fue catalizada con una pequeña cantidad de ácido acético que, al promover la protonación del grupo carbonilo del aldehído, favorece el ataque al mismo por parte del átomo de nitrógeno de la amina primaria. De este modo se consiguió un ligando doble, enantioméricamente puro, en el que los dos sustituyentes del anillo potencialmente ciclotmetalable se encuentran en una disposición relativa *para*.

El espectro de masas del compuesto **44** presenta un pico intenso a 301 uma/e, que corresponde al ión pseudomolecular $[MH]^+$ propuesto, y demuestra que la condensación ha tenido lugar sobre ambos grupos aldehído, dando lugar a dos grupos imino en la molécula. Dicha afirmación se ve sustentada también por la espectroscopía infrarroja, ya que no se detecta la banda correspondiente al grupo carbonilo, mientras que sí que aparece una banda intensa a 1645 cm^{-1} , correspondiente al doble enlace imínico.

El espectro de RMN de 1H muestra una señal en 8,32 ppm, correspondiente al Hi, y otra en 7,77 ppm, que corresponde a los cuatro protones del anillo bencénico, que son equivalentes. También se distinguen las señales de resonancia de los protones H7 y H11, que aparecen solapadas ca. 3,73 ppm; así como la de H8, que debido al acoplamiento con otros cuatro protones (H7 y H9) aparece como un multiplete a 4,23 ppm. Por último, en torno a 2,0 ppm se detecta una señal multiplete, que se asigna a H9 y H10.

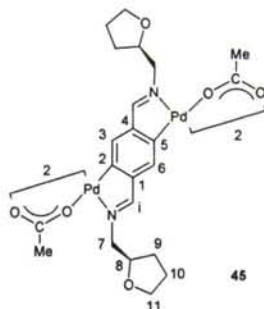
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **44**

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ concuerda con la estructura propuesta: la señal a 161,9 ppm corresponde al carbono Ci, la que se observa a 138,0 ppm y que desaparece en el DEPT se asigna a C1, mientras que la de 128,3 resulta ser de C2.

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **44**

De las cinco señales correspondientes a los átomos de carbono con hibridación sp^3 (C7-C11), se asigna a C8 la que aparece en 78,4 ppm, ya que es la única de las cinco que no invierte su señal en el experimento DEPT, debido a que C8 está unido a un número impar de átomos de hidrógeno. De las cuatro restantes, los dos singletes a campo más bajo, a 68,3 ppm y 66,0 ppm, corresponden a los carbonos unidos a los heteroátomos, es decir, C7 y C11, sin que sea posible la asignación individual, por lo que las señales que aparecen a 29,3 y 25,7 ppm han de corresponder a C9 y C10.

A. COMPUESTO CICLOMETALADO DÍMERO CON LIGANDOS ACETATO PUENTE.

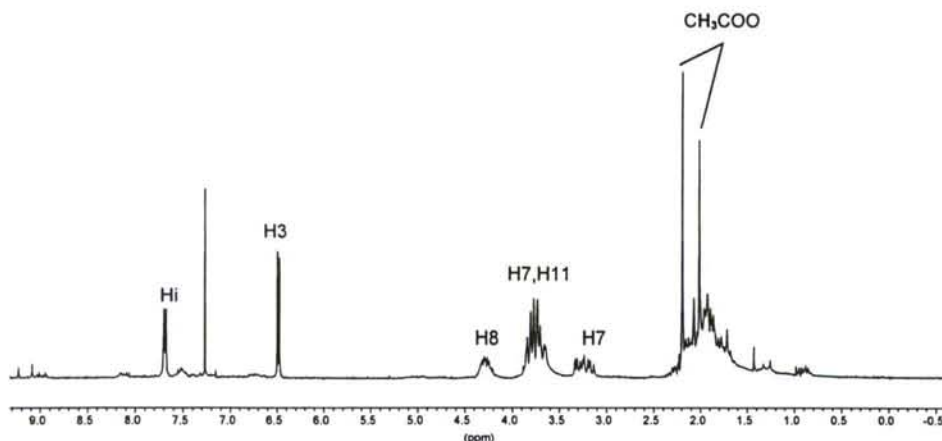


La ciclotmetalación del ligando **44** con acetato de paladio(II) en tolueno anhidro da lugar, en rendimiento moderado (49%), al complejo dímico tetranuclear **45** como un sólido naranja.

El espectro de masas de este compuesto presenta los picos correspondientes a los fragmentos $[(L-2H)Pd_2]^+$ y $[(L-2H)Pd]^+$, que aparecen centrados a 512 y 405 uma/e, respectivamente, valores que demuestran la doble metalación del ligando, pero no aportan mayor información acerca de la estructura del compuesto.

En el RMN de 1H , la señal del protón imínico se encuentra desplazada 0,64 ppm a campo alto respecto a su posición en el ligando, lo que indica que éste se encuentra coordinado al átomo de paladio a través del átomo de nitrógeno. Esta afirmación se ve corroborada por el hecho de que la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$ aparece ahora a 1610 cm^{-1} , es decir, desplazada 35 cm^{-1} a valores de número de onda más bajos que en el ligando libre.

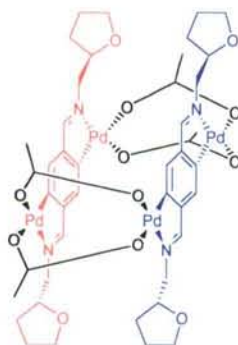
En el espectro de IR también se observan dos bandas, a 1560 y 1420 cm^{-1} , correspondientes a las tensiones antisimétrica y simétrica del grupo acetato, respectivamente, separadas entre sí 140 cm^{-1} , lo que permite concluir que el ligando acetato actúa nuevamente como bidentado puente, al igual que sucedía en otros compuestos discutidos anteriormente.

Espectro de RMN de 1H del compuesto **45**

En la región aromática del espectro de RMN de 1H se observan dos señales singlete ca. $7,68\text{ ppm}$ correspondientes al protón imínico y otras dos en torno a $6,48\text{ ppm}$ que se

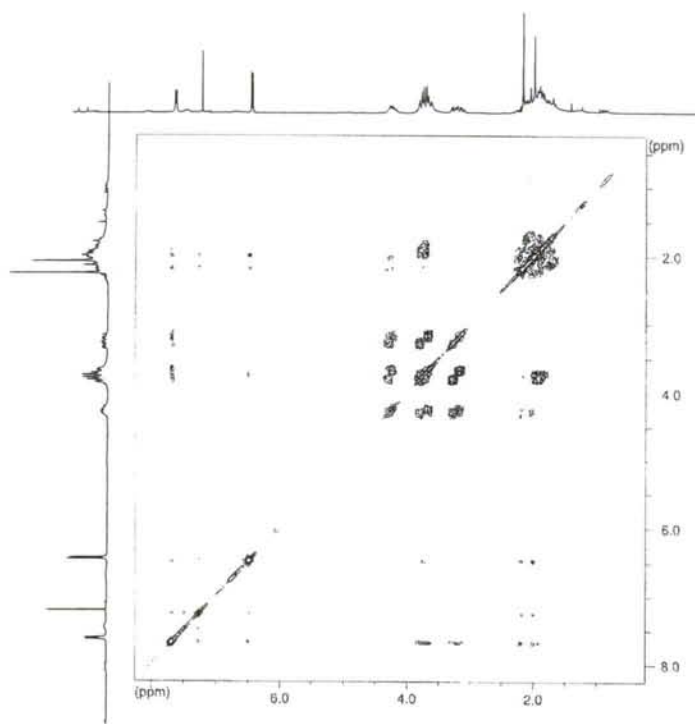
asignan, cada una de ellas, a los protones H3 y H6, que, como se concluye de la argumentación que sigue, son químicamente equivalentes. Si damos por buena esta equivalencia entre H3 y H6, se ha de admitir que ha tenido lugar la doble metalación del ligando y, por lo tanto, los acetato puente unen en la estructura propuesta ambas subunidades dando lugar a una especie dimérica tetranuclear. Esta estructura también concuerda con la posición de la señal correspondiente a H3-H6, fuertemente desplazada a campo alto respecto al ligando libre, *ca.* 1,29 ppm, puesto que la estructura dimérica en la que los dos fragmentos se sitúan paralelos, provoca que los protones aromáticos de cada ligando se encuentren apantallados por el anillo bencénico del otro ligando.

Por otra parte, el hecho de que el espectro de RMN de ^1H muestre dos señales singlete, a 2,19 y 2,01 ppm, para el grupo metilo del acetato, así como el hecho de que el RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ presente también dos señales para cada átomo de carbono de este ligando [181,4 y 179,8 ppm (CH_3COO); 24,6 y 24,3 ppm (CH_3COO)], indica que existen dos tipos de ligandos acetato puente, que en la estructura que se propone serían cuatro acetatos equivalentes dos a dos, los situados *trans* al átomo de carbono metalado y *trans* al átomo de nitrógeno imínico, tal y como se aprecia en la figura siguiente:



Vista en perspectiva de 45

Por lo que respecta a los protones del anillo de tetrahydrofurano, a 4,28 ppm se observa la señal correspondiente a H8, mientras que los dos protones H11 aparecen a 3,73 ppm. La resonancia de los protones H9 y H10 se solapan dando lugar a una señal compleja *ca.* 2,0 ppm. Los dos protones H7, vecinos al centro quiral C8, son diastereotópicos, por lo que dan dos señales diferentes. Una de ellas bien resuelta, un multiplete que integra por un protón a 3,25 ppm, y la otra solapada con la señal de H11. Estas asignaciones han sido llevadas a cabo sobre la base de la correlación $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ (COSY) que se muestra, en la que se observa el acoplamiento entre H8 y los dos protones diastereotópicos H7 (tres acoplamientos en total) y también entre H11 y H10, por una parte, y entre H8 y H9, por otra.

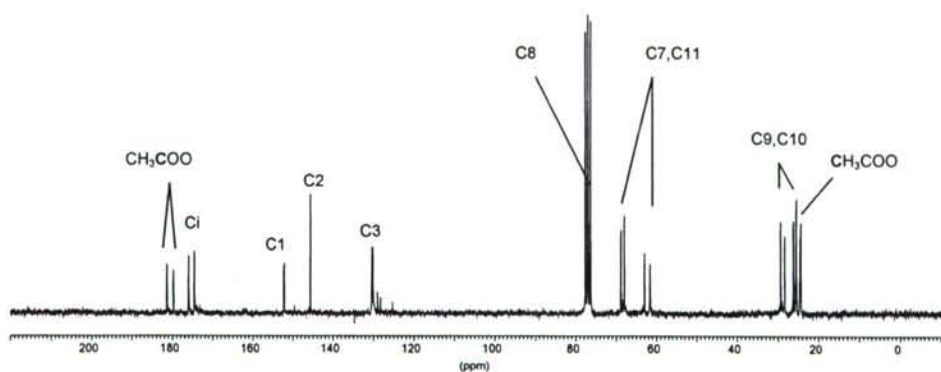
Correlación ^1H - ^1H (COSY) del compuesto **45**

Adicionalmente, se puede observar que no existe acoplamiento significativo entre H_i y H_{3-6} , por lo que la presencia de dos señales para cada uno de estos átomos debe obedecer a otra causa. El análisis de un modelo estructural del dímero muestra que, debido a la presencia de un carbono quiral en cada una, las dos subunidades ciclotmetaladas no son equivalentes, tanto en la conformación mostrada en la figura superior como en otras y, por lo tanto, existen dos entornos químicos diferentes tanto para los protones imínicos como para los aromáticos; producto de la estructura dimérica y de la presencia de los cuatro centros quirales de configuración absoluta determinada.

La presencia de este patrón de señales para compuestos dímeros con estructura dimérica y centros quirales en la molécula ya ha sido observado en compuestos monometalados¹⁷⁵ y dimetalados,¹⁷⁶ situación que se complica en el caso de ligandos racémicos en lugar de enantioméricamente puros, debido a que la existencia de centros quirales en una u otra configuración absoluta da lugar, además, a la presencia de diastereoisomería.

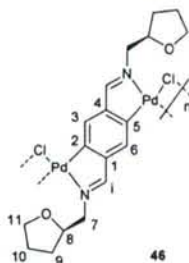
¹⁷⁵ A. Fernández, E. Pereira, J.J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J.M. Vila, *Polyhedron* **2002**, *21*, 39.

¹⁷⁶ A. Fernández, E. Pereira, J.J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, M.T. Pereira, J.M. Vila, *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 895.

Espectro de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **45**

La estructura tetranuclear mostrada en la figura es congruente también con lo observado a través de la espectroscopia de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del complejo, que demuestra que el ligando está doblemente metalado sobre la base de dos hechos: por una parte, la señal del carbono imínico aparece desplazada a campo bajo en torno a 14 ppm con respecto al ligando libre, prueba de la coordinación a través del nitrógeno. Por otra parte, la desaparición en el DEPT de la señal correspondiente a C2/C5 y su desplazamiento ca. 17 ppm a campo bajo respecto al ligando libre, que demuestra que se han convertido en carbonos cuaternarios, y, consecuentemente, que ha ocurrido una doble metalación. También se observa que las señales para todos los carbonos del ligando metalado (salvo C2 y C8) aparecen duplicadas, al igual que se observaba en el espectro de RMN de ^1H para H1 y H3, fruto de la no equivalencia de ambas subunidades ciclometaladas.

B. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDOS CLORO PUENTE.



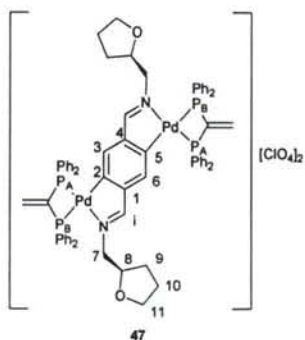
El compuesto **46** se ha preparado en buen rendimiento a partir del complejo **45** a través de una reacción de metátesis con cloruro de litio.

La tendencia de los complejos dimeros con puentes halógeno a dar disposiciones planas, y no plegadas como sucede con los complejos con puentes acetato, hacen suponer que este compuesto presentará una estructura polimérica; hecho que concuerda con la baja solubilidad de este compuesto en los disolventes de trabajo convencionales, lo que limitó en gran medida su caracterización, ya que no fue posible obtener sus espectros de RMN. Probablemente ésta haya sido también la razón de que el espectro de masas presente picos de

muy baja intensidad, por lo que no fue posible identificar ni el ión molecular ni fragmentos significativos.

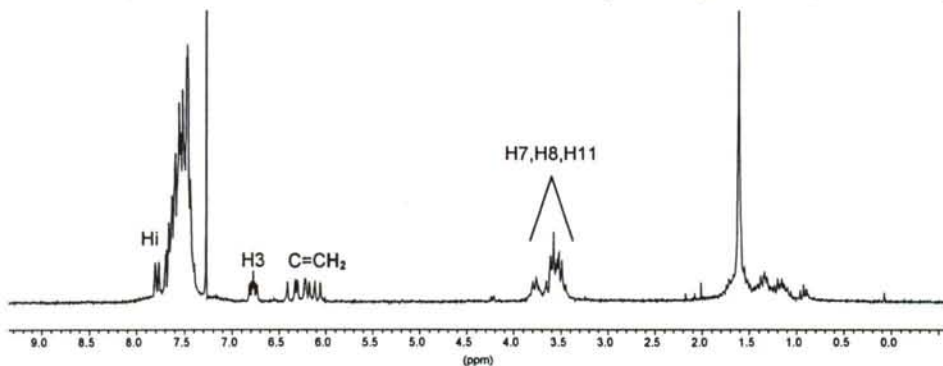
De modo que la única evidencia directa sobre la naturaleza real de este compuesto deriva de su espectro de infrarrojo, en el que una banda intensa a 1620 cm^{-1} nos muestra que el ligando continúa unido al metal a través del nitrógeno imínico. Por ello, la caracterización de este complejo se basa sobre todo, como se verá a continuación, en el análisis espectral de algunos de sus derivados lo suficientemente solubles como para poder obtener sus espectros de RMN.

C. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDO VDPP QUELATO.



La preparación del complejo se lleva a cabo mediante la reacción en acetona entre el compuesto **46** y la difosfina **vdpp** en relación molar monómero:difosfina 1:2, y en presencia de perclorato como contraión.

El espectro de masas del compuesto muestra dos señales a una relación m/z de 1303 y 652 uma/e, correspondientes al catión complejo con una o dos cargas positivas, $[M]^+$ y $[M]^{2+}$, respectivamente. A diferencia de otros complejos iónicos similares, en este caso los picos presentan una intensidad baja. También se han identificado los picos correspondientes a los fragmentos resultantes de la pérdida sucesiva de uno de los ligandos difosfina y de uno de los átomos de paladio, fragmentos representados por $[M-PP]^+$ y $[M-PP-Pd]^+$, respectivamente. El espectro de IR también es coherente con la estructura propuesta, puesto que se observan las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace imino y del ión perclorato (ver **tabla 11**).



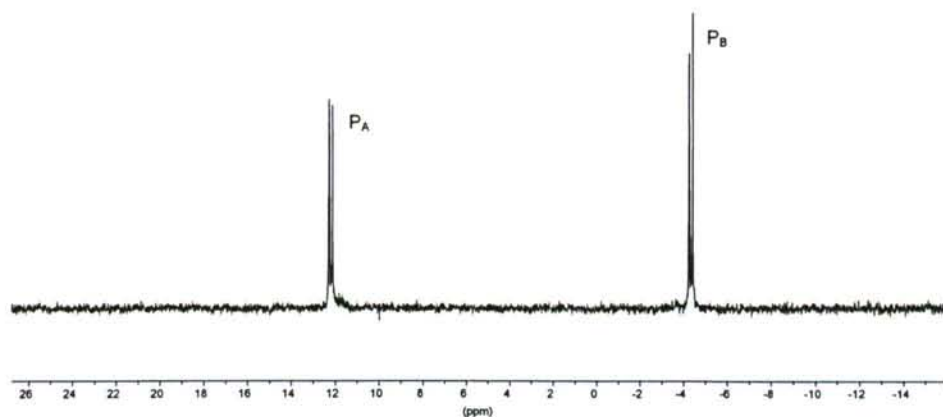
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **47**

Por otra parte, el espectro de RMN de ^1H muestra en este caso un doblete para el protón imínico, desdoblado por el acoplamiento con el átomo de fósforo en posición *trans* al carbono metalado, [$^4J(\text{HiP}_\text{B})=7,3$ Hz]. El protón H3 aparece como un multiplete, para el que las dos constantes de acoplamiento más importantes, 10,6 y 7,3 Hz, coinciden en magnitud con las observadas en otras ocasiones para el acoplamiento con dos átomos de fósforo en posiciones *trans* y *cis* a cuatro enlaces de distancia, por lo que se asignan a $^4J(\text{H3P}_\text{B})$ y $^4J(\text{H3P}_\text{A})$, respectivamente (ver discusión de los compuestos **4** y **5**).

Las señales correspondientes a los protones H7, H8 y H11, que están unidos a carbonos adyacentes a heteroátomos, aparecen solapadas en torno a 3,56 ppm, mientras que las de los protones H9 y H10, se observan a campo más alto, en torno a 1,40 ppm, dado que no están tan desapantallados como los anteriores.

La estructura propuesta se ve sustentada también por el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, que muestra dos dobletes a 12,2 y $-4,3$ ppm, correspondientes a P_A y P_B , con una constante de acoplamiento de 12,7 Hz, lo cual demuestra que la difosfina **vdpp** actúa como ligando bidentado quelato. Otras posibilidades de coordinación, de tipo puente intra- o intermolecular, observadas en el caso de difosfinas de cadena más larga,¹⁷⁷ quedan descartadas a la vista de la no equivalencia de ambos átomos de fósforo.

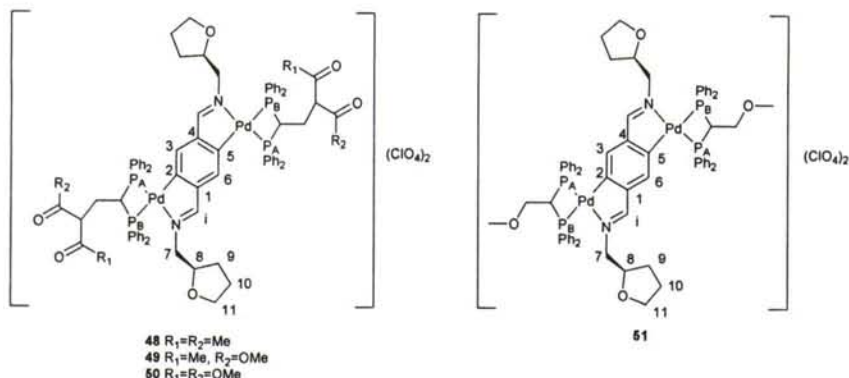
El estudio de la estructura de este compuesto permite confirmar, además, la propuesta para el compuesto **46**, ya que si **47** se encuentra doblemente metalado, también debe estarlo **46**, por lo que la unidad monomérica debe presentar una doble metalación con ambos átomos de paladio en posición relativa *trans*, tal como se sugirió en la estructura propuesta para **46**.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **47**

¹⁷⁷ S. Castro, *Tesis Doctoral*, 2003, Universidade da Coruña.

D. COMPUESTOS DE ADICIÓN (48-51)

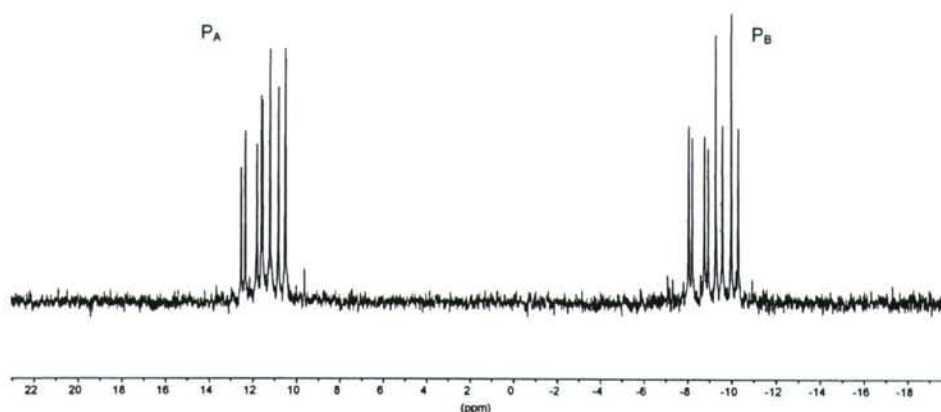
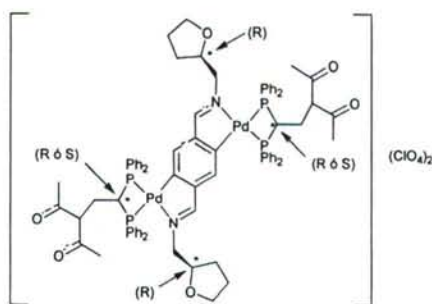


La reacción del complejo **47** con acetilacetona, acetoacetato de metilo, malonato de dietilo o metanol permitió la preparación de los correspondientes compuestos de adición, **48**, **49**, **50** y **51**, respectivamente, en buen rendimiento. En el caso del compuesto **50**, fue necesario llevar a cabo la reacción con un gran exceso de malonato de dietilo para obtener el producto final. La menor reactividad de este compuesto se puede justificar si se tiene en cuenta su menor acidez respecto a las dicetonas o los cetoésteres, tal como se detalló en la discusión del compuesto **7**.

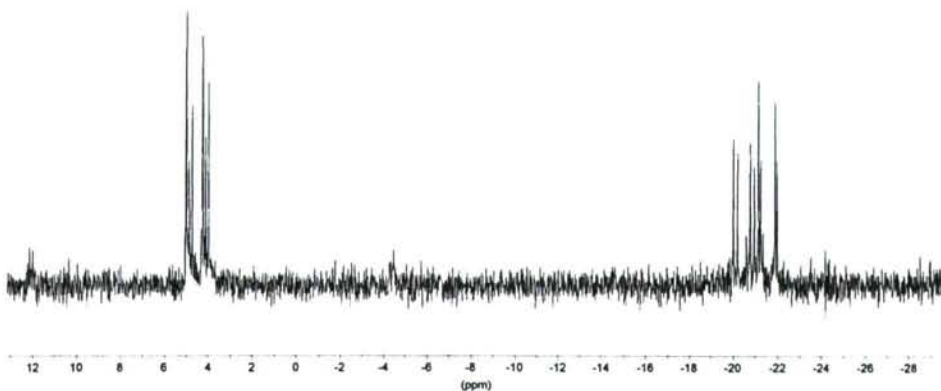
En los espectros de masas de estos compuestos se observan, en todos los casos, dos picos que se asignan al catión complejo; el primero de ellos presenta una relación masa/carga igual a la masa molecular, $[M]^+$, y el segundo muestra un valor en torno a la mitad del anterior, ya que corresponde al catión con dos cargas positivas, $[M]^{2+}$. Estos datos demuestran que la adición se ha producido sobre las dos moléculas de difosfina coordinadas. Además, aparece en todos los casos una señal con el patrón isotópico correspondiente al fragmento $[M-PP-Pd]^+$, resultante de la pérdida de una molécula de difosfina y de un átomo de paladio. Esta tendencia de fragmentación concuerda con la observada para el compuesto **47**.

Por otra parte, los espectros de IR de los compuestos **48-50** muestran bandas en la región entre 1701 y 1737 cm^{-1} , lo que pone de manifiesto la presencia de grupos carbonilo en sus moléculas.

También sus espectros de RMN de 1H son consistentes con las estructuras propuestas, destacando la presencia de la señal correspondiente al protón PCHP ca. $4,60\text{ ppm}$ y la desaparición de la resonancia de los protones del grupo $C=CH_2$ del compuesto de partida. En los espectros de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ de los compuestos **48** y **51** se observan en cada caso cuatro dobletes a campo bajo y otros cuatro a campo alto, en torno a 11 y -9 ppm en **48** y ca. 5 y -21 ppm en **51**, con una constante de acoplamiento de unos 59 Hz en todos los casos. Esto viene a indicar que tanto **48** como **51** son mezclas de cuatro productos diferentes: los cuatro diastereoisómeros surgen del hecho de que la reacción de adición genera, en estos dos casos, dos centros estereogénicos sobre el carbono α de las dos unidades difosfina; lo que unido al hecho de que la configuración de los dos átomos de carbono en posición **8** es fija (R), hace que existan cuatro combinaciones, con las configuraciones absolutas (R, R, R, R); (R, R, S, R); (R, R, R, S) y (R, R, S, S).

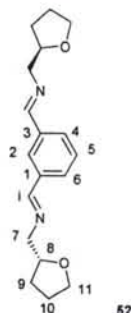
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **48**Configuraciones absolutas de los átomos de carbono asimétricos en el compuesto **48**

En el caso del compuesto **50** cabe esperar el mismo número de diastereoisómeros, pero la resolución de su espectro no es lo suficientemente buena para que se lleguen a distinguir todas las señales previstas.

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **50**

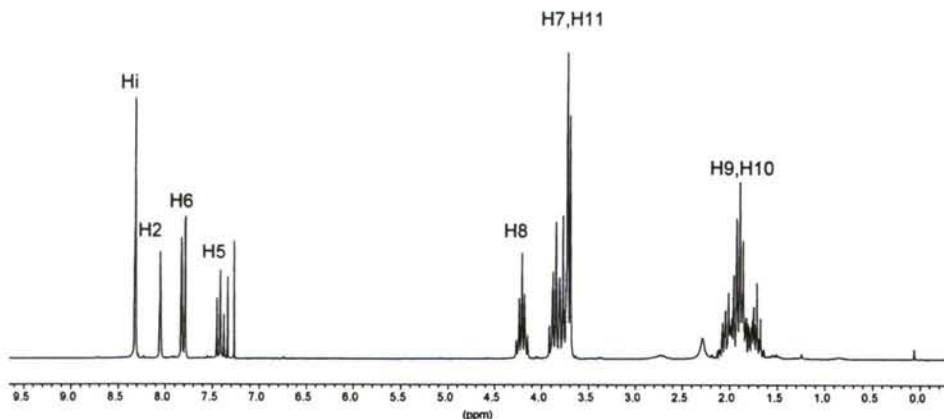
Por lo que concierne al compuesto **49**, en el que la adición genera cuatro centros estereogénicos, cabe esperar 16 diastereoisómeros (2^4), lo que implicaría la aparición de dos grupos de 16 dobletes; pero aunque en el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observan, efectivamente, dos grupos, en 10 y -9 ppm, de numerosas señales, la resolución no es la suficiente para permitir distinguirlas individualmente.

2.3.2.5. Compuestos derivados del ligando 52.



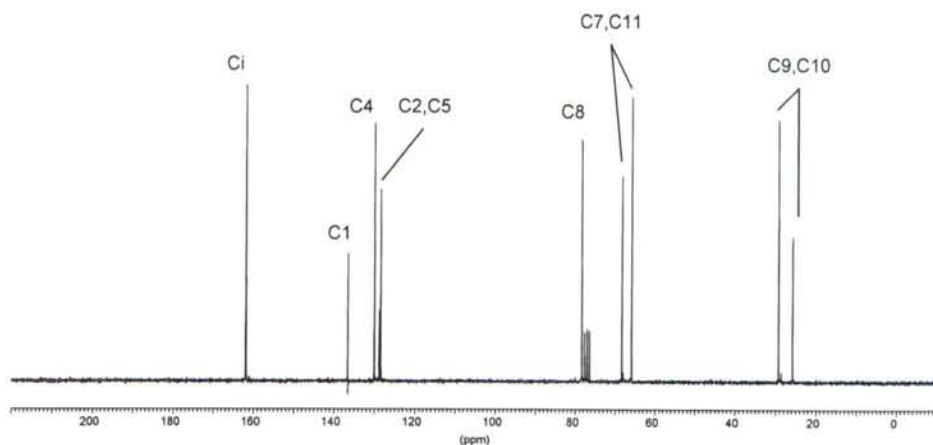
La condensación de Schiff entre el isoftalaldehído y la (*R*)-tetrahidrofurfurilamina, en relación molar 1:2 y en presencia de ácido acético, conduce a la obtención del ligando **52**.

En su espectro de masas se observa como pico más intenso el correspondiente al ión molecular, $[M]^+$, y su espectro de IR muestra una banda intensa a 1645 cm^{-1} , característica de la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino, cuya formación también se evidencia en el espectro de RMN de ^1H por la presencia de una señal a 8,31 ppm, desplazamiento característico para el protón imínico. Tal y como se recoge en la **tabla 19**, también se han podido asignar las señales correspondientes a los protones aromáticos: un doblete a 7,79 ppm [$^3J(\text{H5H4})=7,3\text{ Hz}$] corresponde a los protones H4/H6, mientras que un singlete a 8,05 ppm y un triplete a 7,41 ppm se han asignado a H2 y H5, respectivamente.



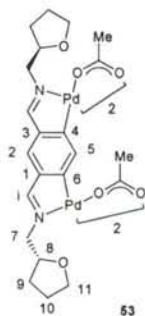
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **52**

También se observa un quintuplete correspondiente a H8, debido a que las constantes de acoplamiento con los protones de las posiciones 7 y 9 son iguales [$^3J(\text{H7H8})=6,8\text{ Hz}$; $^3J(\text{H8H9})=6,8\text{ Hz}$], por lo que el resultado concuerda con el de la regla $n+1$ aunque los protones H7 y H9 no sean equivalentes. Las señales correspondientes a H7 y H11 aparecen agrupadas en torno a 3,70 ppm, y las correspondientes a H9 y H10 alrededor de 1,90 ppm.

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **52**

En cuanto al espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, el carbono imínico aparece a 161,9 ppm y los carbonos C4/C6 se observan a 130,0 ppm. La señal correspondiente a C1/C3 se asigna a la resonancia a 136,5 ppm, que desaparece en el experimento DEPT, lo cual indica que se trata de un carbono cuaternario, el único de la molécula. Dos señales a 128,7 y 128,4 ppm corresponden a C2 y C5, sin que sea posible asignarlos individualmente. En cuanto a los átomos del anillo de tetrahydrofurano, las señales a 68,2 y 65,8, que se invierten en el DEPT, se asignan a C7 y C11, mientras que la resonancia a 78,4 ppm, que corresponde a un carbono terciario, corresponde a C8. Por último, C9 y C10 aparecen a frecuencias más bajas, en 29,3 y 25,7 ppm.

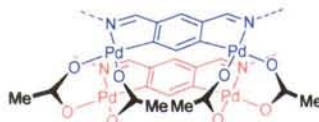
A. COMPUESTO CICLOMETALADO DÍMERO CON LIGANDOS ACETATO PUENTE.



La reacción del ligando **52** con acetato de paladio en tolueno, en atmósfera inerte, seguido de una etapa de purificación por cromatografía en columna da lugar al compuesto **53** en rendimiento moderado (46%). Resulta interesante señalar que la primera fracción recogida en la etapa de cromatografía corresponde a un compuesto derivado de **53** que ha sufrido la ruptura de uno de sus enlaces imino, por lo que el producto deseado debe ser separado de este subproducto de reacción.

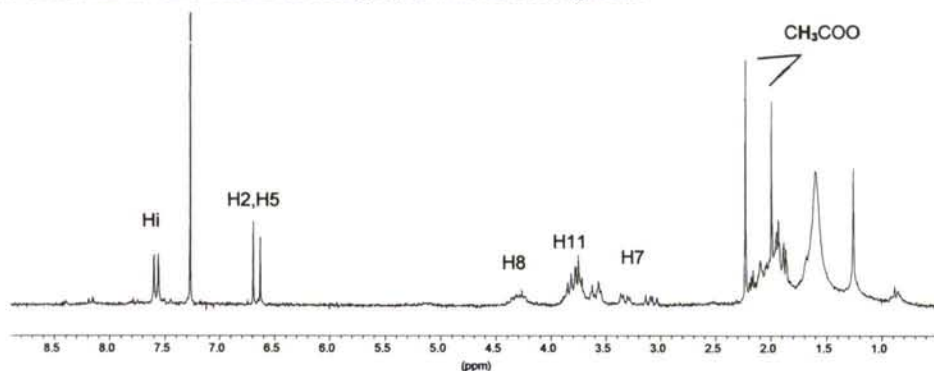
El espectro de masas no aporta información concluyente, ya que presenta su pico más intenso a 405 uma/e, correspondiente al fragmento $[(\text{L}-2\text{H})\text{Pd}]^+$, constituido por una molécula

del ligando desprotonado unida a un solo átomo de paladio, sin que haya sido posible asignar señales correspondientes a fragmentos mayores. Por otra parte, en el espectro de IR de este compuesto se observa que las bandas de las vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo acetato, que aparecen a 1580 y 1430 cm^{-1} , respectivamente, presentan una diferencia de 150 cm^{-1} , como corresponde al ligando acetato actuando como bidentado puente. Además, la existencia en el RMN de ^1H de dos señales singlete a 2,23 y 1,99 ppm correspondientes a los grupos metilo de dichos ligandos indica que estos cuatro grupos metilo son equivalentes dos a dos, según su disposición relativa *trans-C* ó *trans-N*, lo cual es coherente con la estructura propuesta, ya observada para complejos similares,¹⁷⁸ que se representa en la figura inferior.



Vista en perspectiva de 53 (los sustituyentes se omiten por claridad)

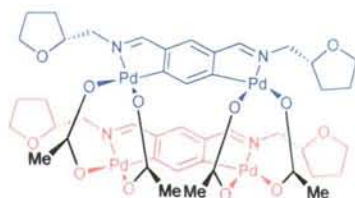
El espectro de IR también muestra que la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$, a 1610 cm^{-1} , se encuentra desplazada 35 cm^{-1} hacia frecuencia baja respecto al caso del ligando libre, lo cual demuestra, tal como se comentó anteriormente, que existe coordinación al paladio a través del par solitario del nitrógeno. Este aspecto se ha corroborado mediante el RMN de ^1H , ya que se observa que la señal correspondiente al protón imínico, desdoblada en dos, a 7,60 y 7,56 ppm, por las razones que se comentan más abajo, se ha desplazado ca 0,73 ppm a campo alto respecto a la señal en el ligando libre. Por otra parte, la ausencia de señales por encima de 8,0 ppm indica que la coordinación afecta a los dos grupos imínicos del ligando.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto 53

La presencia de dos señales diferentes para el protón imínico se explica teniendo en cuenta la disposición de "libro semiabierto" y la presencia de cuatro centros quirales de configuración fija, que provocan que en cada subunidad las dos caras sean diferentes, ya que una se orienta hacia el interior del dímero y otra hacia el exterior, como se observa en la figura inferior. Como consecuencia de esta geometría, existen dos tipos de entornos químicos diferentes para los protones imínicos de cada subunidad del dímero.

¹⁷⁸ S. Chakladar, P. Paul, K. Venkatsubramanian, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2669.

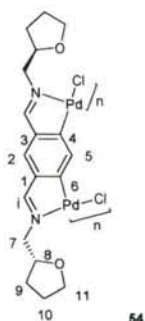


Vista en perspectiva de **53**, mostrando la orientación de los sustituyentes.

En la zona aromática del espectro aparecen dos singletes, a 6,70 y 6,63 ppm, que integran por un protón cada uno y que corresponden a H2 y H5, lo cual prueba que el ligando está diciclotometalado, pues no hay acoplamientos entre protones aromáticos vecinos. Dado lo próximo que se encuentran los dos desplazamientos, no resulta posible asignar individualmente estas dos señales. Como se ha comentado en otras ocasiones, en este tipo de estructura tetranuclear, cada anillo fenílico apantalla los protones aromáticos del anillo vecino, lo cual trae como consecuencia el fuerte desplazamiento a campo alto de estas dos señales respecto a su posición en el espectro del ligando libre. Cabría preguntarse por qué en este caso, al contrario de lo que ocurre en el dímero tetranuclear derivado del ligando *para*, estas señales no se observan también duplicadas. La razón es que en este caso tanto el H2 como el H5 de cada subunidad sí que son totalmente equivalentes.

En cuanto a las señales del anillo de tetrahydrofurano, el protón H8 aparece como un multiplete que integra por un protón a 4,27 ppm, la señal a 3,75 ppm se asigna a H11, y los dos protones diastereotópicos H7 aparecen como un conjunto de señales en torno a 3,20 ppm que se solapan parcialmente con las de H11.

B. COMPUESTO CICLOMETALADO CON LIGANDOS CLORO PUENTE.

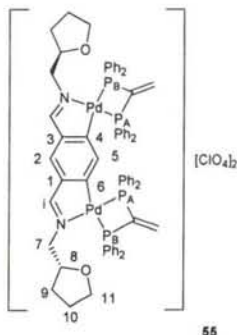


La reacción de **53** con cloruro de litio conduce a la obtención del compuesto **54**, con ligandos cloro puente. El espectro de IR muestra la desaparición de las bandas correspondientes a los ligandos acetato puente, y también muestra que la interacción nitrógeno-paladio sigue teniendo lugar, dado que se observa a 1610 cm^{-1} la banda característica del grupo imino.

Sin embargo, en el espectro de masas no se aprecian picos que resulten de utilidad en la determinación de su estructura. Y lo mismo sucede con el RMN ya que la baja solubilidad del compuesto ha impedido registrar sus espectros. Al igual que sucedía con el compuesto **46**, se

puede sugerir para el compuesto **53** una estructura de naturaleza polimérica, a la espera de que el análisis de las propiedades espectroscópicas de sus derivados permita llegar a conclusiones más detalladas.

C. COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS DIFOSFINA QUELATO.

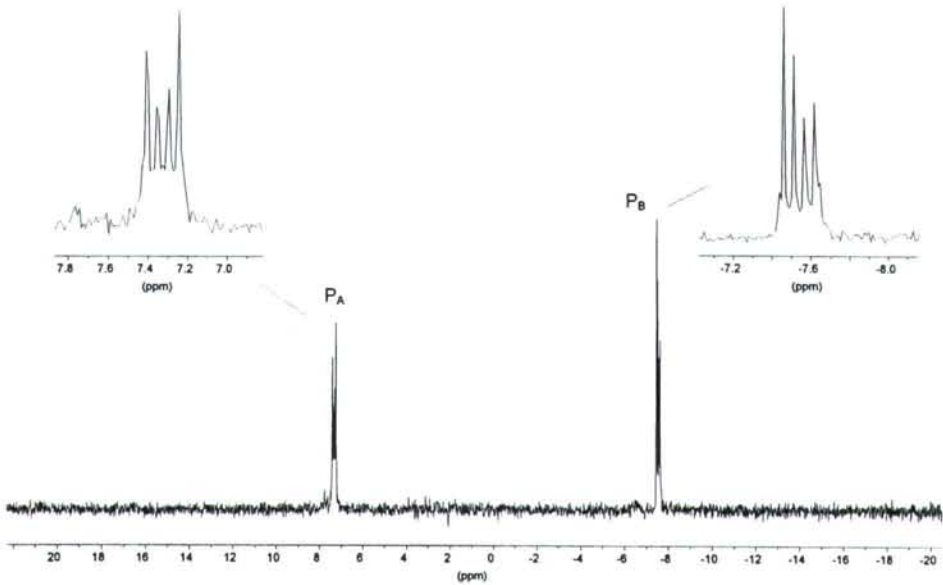


El tratamiento del complejo con ligandos cloro puente con la difosfina **vdpp** en relación molar 1:2 en presencia del anión perclorato conduce a la formación del compuesto **55** en rendimiento moderado (65%).

Su espectro de masas presenta una señal a 801 uma/e (12% BPI) cuyo patrón isotópico corresponde con el fragmento $[M-PP-Pd]^+$, resultado de la pérdida del fragmento formado por un átomo de paladio y una molécula de difosfina. Dicho fragmento también se puede localizar en este espectro, pues se observa a 502 uma/e (10%). El espectro de infrarrojo muestra dos bandas importantes; la primera de ellas, a 1616 cm^{-1} , desplazada ligeramente a frecuencias más bajas que en el ligando libre, permite deducir que el paladio mantiene el enlace con el átomo de nitrógeno a través del par solitario de éste; la segunda es la banda ancha a centrada a 1080 cm^{-1} , que ratifica la presencia del perclorato como contraión del complejo.

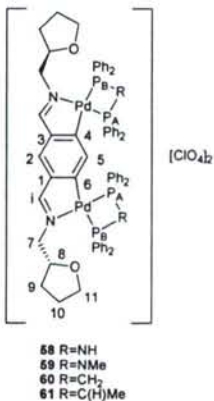
En cuanto a su espectro de RMN de ^1H , la señal doblete a 8,43 ppm [$^4J(P_A\text{H}_i)=7,8\text{ Hz}$], correspondiente a H_i , demuestra que existe acoplamiento con el átomo de fósforo coordinado en posición *trans-N*. En el caso de H_2 , su resonancia aparece como un triplete a 7,95 ppm [$^5J(P_B\text{H}_2)=3,4\text{ Hz}$], por acoplamiento con los dos átomos de fósforo P_B , en *trans* al carbono. Los protones del grupo vinilo terminal de la fosfina aparecen como un multiplete a 5,89 ppm, y la señal correspondiente a H_5 se encuentra oscurecida por las correspondientes a los protones aromáticos de la difosfina.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observan dos dobletes en torno a 7,3 ppm [$^2J(P_AP_B)=9,3\text{ Hz}$] y otros dos en torno a $-7,5\text{ ppm}$. Por lo tanto, existen dos señales para los dos átomos P_A y otras dos señales para los dos átomos P_B . No es obvia la causa de este comportamiento, pero podría deberse a que los impedimentos estéricos entre los dos grupos difenilfosfino situados *trans* a los átomos de nitrógeno obligan a las fosfinas a salirse del plano de la molécula, lo que unido a la no equivalencia de las dos caras de ésta como consecuencia de la presencia de los centros quirales, haría a las fosfinas no equivalentes.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto 55

El estudio de la estructura de **55** permite confirmar la sugerida para el compuesto **54**, de la que no se tenía evidencia espectroscópica directa, ya no hay razón para pensar que la doble metalación que se encuentra tanto en su "progenitor", **53**, como en su derivado, **55**, se vaya a perder en la especie intermedia, **54**.



Dada la dificultad en la síntesis de **55** respecto a compuestos similares, como su análogo *para*, y sus peculiaridades espectroscópicas, que sugieren un fuerte impedimento estérico entre los grupos difenilfosfino situados *trans*-N, se preparó una serie de compuestos similares a **55** empleando diversas difosfinas que diesen lugar a anillos quelato de cuatro miembros, con el objeto de comprobar si dichos impedimentos impiden la coordinación simultánea de dos difosfinas y si se mantienen en el caso de fosfinas con el carbono puente en un estado de hibridación sp^3 en lugar de sp^2 .

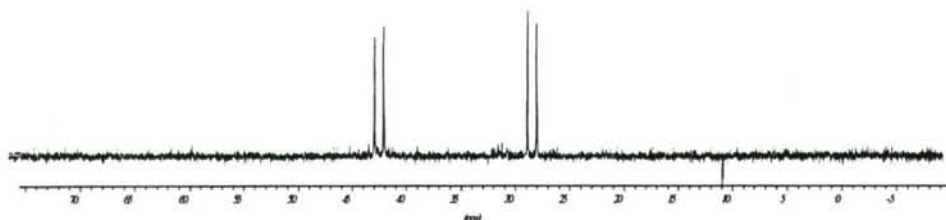
Al hacer reaccionar el complejo ciclometalado con ligandos cloro puente **54** con las difosfinas *N,N*-bis(difenilfosfino)amina, **dppa**, *N,N*-bis(difenilfosfino)metilamina, **dppma**,

bis(difenilfosfino) metano, **dppm**, ó 1,1-bis(difenilfosfino)etano, **1,1-dppe**, en relación molar 2:1 y en presencia de un exceso de perclorato sódico en acetona se obtienen los compuestos **58**, **59**, **60** y **61**, respectivamente.

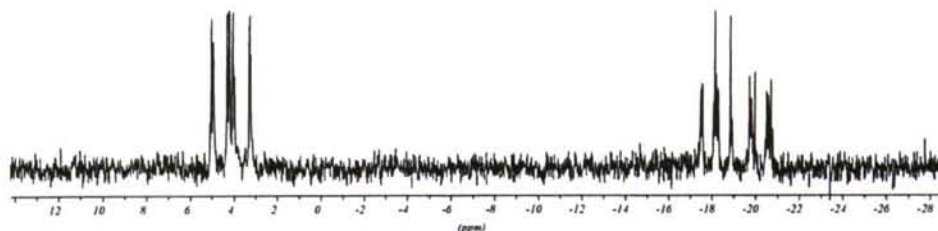
En el espectro de masas de cada compuesto se observan, en todos los casos, los picos correspondientes al catión complejo $[M]^+$ y a los dos fragmentos que resultan de la ruptura del catión en $[Pd(PP)]^+$ y $[M-PP-Pd]^+$. Además, en cada caso particular se han llegado a asignar otros picos importantes, de entre los que cabe destacar los correspondientes al catión complejo con dos cargas positivas, (en los compuestos **58-60**) y al fragmento resultante de la pérdida un ligando fosfina por parte del par iónico $[M(ClO_4)]^+$ (en los compuestos **59-61**). Ambos fragmentos vienen representados en la **tabla 7** como $[M]^{2+}$ y $[M(ClO_4)-PP]^+$, respectivamente.

Por otra parte, los espectros de infrarrojo muestran las dos bandas encontradas sistemáticamente para este tipo de compuestos, que corresponden a las vibraciones de tensión del grupo imino y del ión perclorato. Cabe destacar que el espectro de **58** también presenta, a 3150 cm^{-1} , la banda característica de la vibración $\nu(N-H)$.

Las señales de RMN de 1H presentan pocas diferencias a lo largo de esta serie de complejos: salvo para los casos de la señal de H2 en **58** y de H5 en **61**, que están oscurecidas, el análisis de la zona correspondiente a los protones aromáticos muestra un doblete ca. 8,40 ppm [$^4J(P_AH_i)=ca. 7,5\text{ Hz}$] que se asigna a H_i, un triplete ca. 7,8 ppm [$^5J(P_BH_2)=ca. 2,9\text{ Hz}$] que corresponde a H₂, y también se observa H5 como un multiplete o singlete ancho. Estas evidencias nos demuestran que, en todos los casos, se mantiene la doble metalación.



Espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ del compuesto **58**



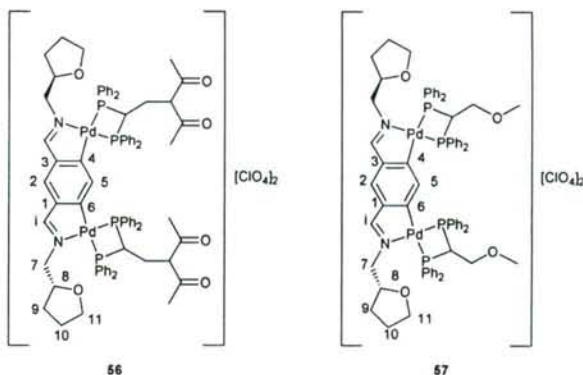
Espectro de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ del compuesto **61**

Por otra parte, el examen de los espectros de RMN de $^{31}P\{-^1H\}$ revela diferencias entre ellos, a pesar de las semejanzas de los ligandos difosfina en cuanto al tamaño del anillo y a sus propiedades estéricas. Los espectros de los compuestos **58**, **59** y **60** presentan dos dobletes

bien definidos; el correspondiente a P_A aparece a un desplazamiento químico de 41,6 ppm [$^2J(P_AP_B)=65,3$ Hz] (**58**); 57,6 ppm [$^2J(P_AP_B)=57,6$ Hz] (**59**) y $-11,3$ ppm [$^2J(P_AP_B)=65,3$ Hz] (**60**) y el asignado a P_B se observa a frecuencias menores; 27,5 ppm (**57**); 46,9 ppm (**58**) y $-35,2$ ppm (**60**). Estos datos concuerdan con la estructura propuesta y muestran que, en los compuestos con anillos quelato de cuatro miembros, el desplazamiento químico parece ser mayor en el caso de fosfinas con un átomo de nitrógeno actuando como puente entre ambos átomos de fósforo que en el de fosfinas con un átomo de carbono entre éstos, como es el caso del compuesto **55**. Además, se observa que los cuatro átomos de fósforo son equivalentes dos a dos, a diferencia de lo encontrado para **55**, lo que sugiere que los impedimentos estéricos en este caso son menores, y los átomos de fósforo no salen del plano de la molécula, pudiendo estar relacionado con el hecho de que la hibridación de los átomos de carbono puente sea en este caso sp^3 en lugar de sp^2 .

Sin embargo, en lo que se refiere al compuesto **61** las conclusiones no son tan claras como en los tres casos anteriores, puesto que su espectro de $^{31}P\{-^1H\}$ muestra un doble doblete ca. 4,1 ppm y un multiplete a $-19,0$ ppm. Para la interpretación de este espectro hay que considerar que, a diferencia de los ejemplos **55** y **58-60**, en este compuesto la difosfina tiene un carbono estereogénico, debido a que, en el momento en que se produce la coordinación, ambos átomos de fósforo dejan de ser equivalentes, y el átomo de carbono que está enlazado a los mismos pasa a tener cuatro sustituyentes distintos. Por lo tanto, se originan cuatro diastereoisómeros diferentes, análogamente a lo que sucede en el caso de los compuestos **56-57**.

D. COMPUESTOS DE ADICIÓN (**56** Y **57**)



El complejo ciclometalado **55** reacciona tanto con acetilacetona como con metanol, dando lugar a los compuestos **56** y **57**, respectivamente, en buen rendimiento (ca. 80%).

De los espectros de masas de estos compuestos cabe destacar la presencia de un pico de intensidad baja a 901 (compuesto **56**) y 833 uma/e (compuesto **57**) correspondiente al fragmento $[M-PP-Pd]^+$, donde M representa al catión complejo y PP a una molécula de la nueva difosfina. Además, en el caso del compuesto **56** se observa también el otro fragmento producto

de la ruptura de los enlaces C-Pd y C-N, que se denota por $[\text{Pd}(\text{PP})]^+$ y aparece a una relación m/z de 602 uma/e.

Los espectros de IR muestran, en ambos casos, tanto las bandas correspondientes al grupo imino como las del contraión perclorato. Además, en el caso del compuesto **56**, la confirmación de que la adición ha tenido lugar se sustenta también en su espectro IR, que muestra dos bandas fuertes, a 1718 y 1700 cm^{-1} , en el intervalo característico del grupo carbonilo.

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observan cuatro dobletes a campo bajo, ca. 7,0 ppm (**56**) ó 1,7 ppm (**57**), con una constante de acoplamiento $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ en torno a 60 Hz en todos los casos y otros cuatro dobletes a campo alto, ca. -16 ppm (**56**) ó -26 ppm (**57**). El hecho de que todas las señales observadas presenten una constante de acoplamiento típica de los compuestos de adición, mientras que no se observan señales doblete con una constante en torno a 10-20 Hz, habitual en los quelatos de la vdpp, indica inequívocamente que en estos dos casos la adición se ha producido en ambos grupos difosfina. Esto a pesar de que la proximidad de ambos grupos vinilo en el espacio podría inducirnos a pensar, a priori, que la reacción de adición estaría más impedida en este caso que en otros derivados de ligandos mononucleares (compuestos **4**, **5**, **33**, **34**) o de ligandos dobles donde las fosfinas se coordinan en lados opuestos de la molécula (compuesto **47**). La razón de que la reacción conduzca a una mezcla de cuatro isómeros es la misma que se adujo en la discusión de los productos **48** y **51**; es decir, la formación de dos nuevos centros quirales en la molécula que pueden adoptar cualquiera de las dos configuraciones posibles, lo que da lugar a cuatro diastereoisómeros, ya que la existencia de otros dos centros estereogénicos de configuración determinada en la molécula impide la posibilidad de que una o más parejas de los nuevos productos sean isómeros entre sí.

En cuanto a la espectroscopia de RMN de ^1H , también es concordante con las estructuras propuestas, y muestran las señales correspondientes a los grupos que han entrado a formar parte de la molécula como resultado de la reacción de adición: un singlete ancho a 1,62 ppm correspondiente a los protones de los grupos acetilo (**56**) y cuatro singletes agudos ca. 1,75 ppm correspondientes a los protones del grupo metoxilo (**57**).

CAPÍTULO 3

Complejos metálicos con difosfinas derivadas de o-carborano

3.1. INTRODUCCIÓN

El organoborano 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano(12) presenta la geometría de un icosaedro, en los vértices del cual se sitúan diez átomos de boro y dos átomos de carbono, estos últimos unidos directamente y en posiciones adyacentes entre sí.¹⁷⁹ Debido a esta disposición, se puede designar como "*orto*", por lo que se denomina de forma abreviada o-carborano, para distinguir este compuesto de otros isómeros de fórmula $B_{10}C_2H_{12}$.

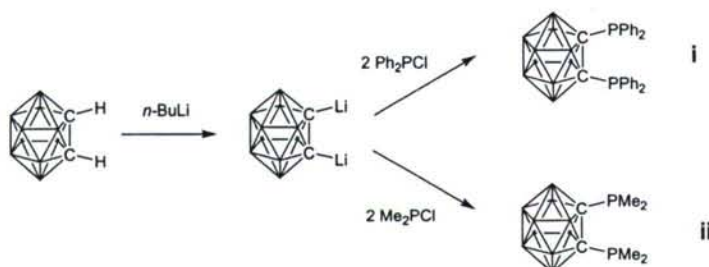


Isómeros geométricos del dicarborano
(en la figura, cada vértice de la figura representa un grupo BH)

El o-carborano puede ser funcionalizado de muy diversas maneras, sufriendo con facilidad reacciones de cloración (en las que se sustituyen hasta once átomos de hidrógeno por átomos de cloro)¹⁸⁰ o alquilación.¹⁸¹

Un tipo de derivados de especial interés son los funcionalizados con grupos difosfina, debido a sus peculiares características estructurales y sus potenciales propiedades coordinativas.

La síntesis de la primera difosfina funcionalizada con esqueleto de o-carborano fue llevada a cabo por Alexander *et al.* en 1963,¹⁸² mediante litiación del o-carborano y posterior reacción con clorodifenilfosfina. También se ha publicado la síntesis del bis(dimetilfosfino)-o-carborano, preparado mediante un procedimiento análogo.¹⁸³



Posteriormente se han preparado otros ligandos de tipo bis(dialquilfosfino)-o-carborano, como el bis(dietilfosfino)- ó bis(diisopropilfosfino)-.¹⁸⁴

¹⁷⁹ J.A. Potenza, W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1874.

¹⁸⁰ H. Schroeder, T.L. Heying, J.R. Reiner, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1092.

¹⁸¹ T.L. Heying, J.W. Ager, S.L. Clark, R.P. Alexander, S. Papetti, J.A. Reid, S.I. Trotz, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1097.

¹⁸² R.P. Alexander, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1107.

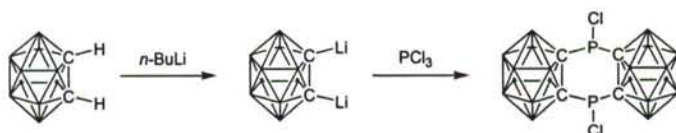
¹⁸³ M. Kumada, K. Sumitani, Y. Kiso, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 319.

¹⁸⁴ F. Teixidor, C. Viñas, M.M. Abad, R. Nuñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 193.

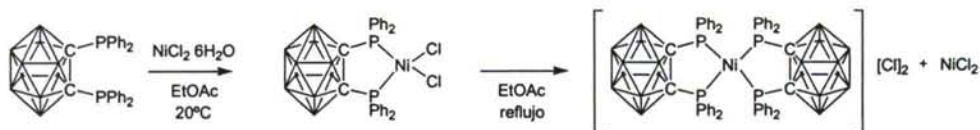
También es posible la preparación de difosfinas asimétricas, es decir, con sustituyentes distintos en cada uno de los átomos de fósforo, mediante un proceso de síntesis en etapas sucesivas de litiación y reacción con las correspondientes derivados halogenados del fósforo.¹⁸⁵



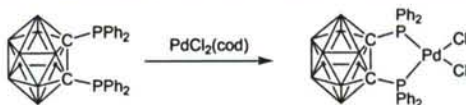
Sin embargo, no ha sido posible obtener el bis(diclorofosfino)-o-carborano por reacción directa del derivado dilitiado con tricloruro de fósforo, proceso que permitiría la posterior funcionalización de los átomos de fósforo, puesto que esta reacción conduce a compuestos cíclicos que contienen un esqueleto de difosfaciclohexano, tal y como se observa en la figura.¹⁸⁶



Como se apunta más arriba, el interés en estos derivados fosfinados radica en sus posibilidades coordinativas. De esta forma, el ligando difosfina **1** forma compuestos de coordinación derivados de Ni(II)^{183,187} o de Co(II),¹⁸⁸ con una o dos difosfinas en la esfera de coordinación del átomo metálico.



Asimismo, la fosfina **1** reacciona con [PdCl₂(cod)] para dar compuestos de coordinación neutros con estructura plano-cuadrada en el Pd(II), como el que se muestra en la figura.^{189,190}



¹⁸⁵ W.E. Hill, L.M. Silva-Trivino, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 361.

¹⁸⁶ R.P. Alexander, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 493.

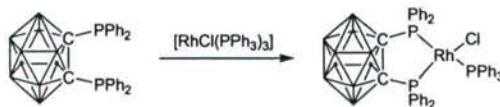
¹⁸⁷ H.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 8.

¹⁸⁸ W.E. Hill, W. Levason, C.A. McAuliffe, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 244.

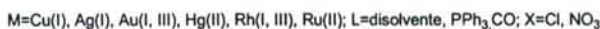
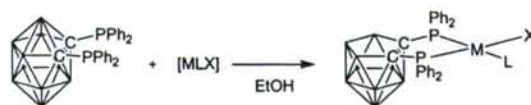
¹⁸⁹ J.G. Contreras, L.M. Silva-Triviño, M.E. Solís, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, 51.

¹⁹⁰ S. Paavola, R. Kivekäs, F. Teixidor, C. Viñas, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 183.

Por otra parte, la actividad catalítica de algunos complejos de Rh(I) con difosfinas llevó a Owen *et. al.* a la preparación de los primeros complejos de este catión con difosfinas derivadas de carborano, conteniendo como coligandos cloro, carbonilo o trifenilfosfina.¹⁹¹



Es de tener en cuenta que si la reacción de ligandos o-carboranodifosfina con Cu(I), Ag(I), Au(I, III), Hg(II), Rh(I, III) ó Ru(II) se lleva a cabo en presencia de nucleófilos, tales como etanol o metanol, se produce la pérdida de un átomo de boro del *closo*-carborano, obteniéndose complejos derivados de la especie de tipo *nido*. La alta estabilidad del anillo quelato en el entorno del metal, favorecido por la interacción entre la carga negativa del nuevo ligando y la positiva del metal, sería, de acuerdo con Teixidor *et al.*, un factor importante a la hora de justificar este proceso.¹⁹²



Esta observación es relevante a la hora de planificar la preparación de complejos de estos ligandos, pues deben emplearse disolventes no nucleófilos con objeto de preservar la naturaleza *closo* del fragmento del carborano.

Un terreno en el que estas fosfinas pueden tener interés de tipo práctico es el de la catálisis en fase homogénea, ya que la estructura tipo "cage" del fragmento carborano da lugar a efectos estereoelectrónicos inusuales que gobernarán la química coordinativa de dichos ligandos frente a los cationes metálicos; lo que, unido al control que se puede ejercer sobre los otros sustituyentes de los grupos fosfina y del resto de los coligandos sobre la esfera de coordinación del metal, abre un amplio campo de posibilidades en el diseño de especies con propiedades catalíticas.

El objetivo que se planteó en esta parte del trabajo fue la síntesis de nuevos ligandos difosfina derivados de la funcionalización del *orto*-carborano, así como el estudio de la capacidad coordinativa de éstos.

¹⁹¹ F.A. Hart, D.W. Owen, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *103*, L1.

¹⁹² F. Teixidor, C. Viñas, M.M. Abad, R. Nuñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 139.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. REACTIVOS, DISOLVENTES

3.2.1.1. Reactivos

Se emplearon los reactivos listados a continuación:

- *n*-BuLi (Aldrich, 1,6 M en hexano)
- *orto*-carborano (Alfa, 95%)
- clorodi(*o*-tolil)fosfina¹⁹³
- ciclooctadienodicloropaladio(II)¹⁹³
- ciclooctadienodicloroplatino(II)¹⁹³
- dicarbonil(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona)rodio(I)¹⁹³
- acetilacetonatodicarbonilrodio(I)¹⁹⁴

3.2.1.2. Disolventes

Todos los disolventes utilizados fueron deshidratados y desoxigenados mediante columnas de alúmina en los aparatos proporcionados por la compañía Anhydrous Engineering. El agua destilada empleada se desoxigenó mediante burbujeo de una corriente de nitrógeno durante 20 min.

¹⁹³ Suministrado por el Prof. Paul Pringle.

¹⁹⁴ Donado por BASF.

3.2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los compuestos sintetizados se ha llevado a cabo sobre la base de los resultados obtenidos mediante la aplicación de las siguientes técnicas:

• Espectrometría de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro MD800 mediante la técnica de ionización química.

Los resultados se recogen en la sección 3.3.

• Espectroscopía de RMN

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ se obtuvieron en disolución en cloroformo deuterado (CDCl_3). En los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se tomó como referencia interna la fracción sin deutar del disolvente; mientras que en los de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (85%) y en los de ^{11}B se emplearon, respectivamente, H_3PO_4 y $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, como referencias externas. Todos los espectros se registraron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE ecp300, trabajando a 300; 75,45; 121,5 y 96,3 MHz para ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{11}B , respectivamente.

Los resultados se recogen en las **tablas 48-51**.

• Difracción de RX de monocristal.

Se empleó un difractómetro Siemens Smart CCD. Los datos correspondientes a las reflexiones se tomaron de tres series de 'frames', cada uno de los cuales abarca $0,3^\circ$ en omega, hasta completar un hemisferio. La totalidad de las reflexiones medidas fueron corregidas de los efectos de Lorentz y polarización.

Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por mínimos cuadrados de matriz completa basada en F^2 . Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones calculadas y refinados vinculados al átomo al que estaban unidos.

En las estructuras moleculares de los compuestos **3A** y **4A** se comprobó que los grupos *orto*-tolilo presentes en las respectivas unidades asimétricas se encontraban desordenados ocupando dos posiciones, por lo que se refinó teniendo en cuenta este desorden, con factores de ocupación 0,50 para cada componente.

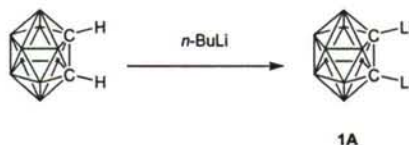
Se prosiguió el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados, teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de los átomos no hidrogenoides. La resolución y posterior refinamiento de la estructura se llevó a cabo empleando el paquete de programas SHELX-97.¹²⁸

Los resultados se recogen en las **tablas 52-54** y las estructuras moleculares se muestran de forma gráfica en el apartado 3.3.2., correspondiente a la discusión de resultados de este capítulo.

3.2.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

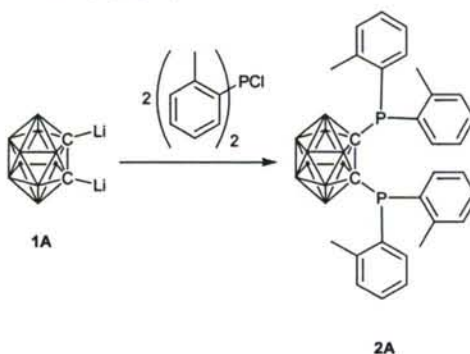
Salvo en los casos en que así se especifica, todas las manipulaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte empleando material Schlenk estándar y disolventes previamente secados y desoxigenados.

• $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$ (**1A**)



A una disolución de *n*-butil litio (4,8 mL; 1,6 M en hexano; 7,63 mmol) en dietiléter (5 mL) enfriada en un baño de hielo se le añade lentamente una disolución de *orto*-carborano (0,5 g; 3,47 mmol) en dietiléter (5 mL). La suspensión blanca resultante se agita durante 30 min. El disolvente, junto con el exceso de *n*-butil litio, se extrae a través de una cánula equipada con un papel de filtro, y el precipitado se lava con dos porciones de dietiléter (5 mL). Debido a la inestabilidad de este compuesto, no se aísla, sino que se emplea directamente en el paso siguiente.

• $\text{o-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2[\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2]_2$ (**2A**)

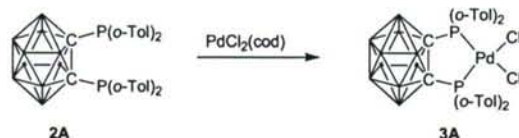


A una suspensión de dilitio-*orto*-carborano (**1A**) en 5 mL de dietiléter enfriada en baño de hielo se le añadió lentamente una suspensión de clordi(*o*-tolil)fosfina (1,725 g, 6,94 mmol) en 15 mL de dietiléter.

La mezcla amarilla se agita durante 30 min a baja temperatura y posteriormente se deja que alcance la temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente, la mezcla se refluxe durante 20 min, se deja enfriar a temperatura ambiente, y se añaden 10 mL de agua desoxigenada. El producto insoluble se separa por filtración, se disuelve en diclorometano y se seca sobre sulfato sódico anhidro. La disolución se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida para dar un sólido blanco.

Rendimiento: 37%.

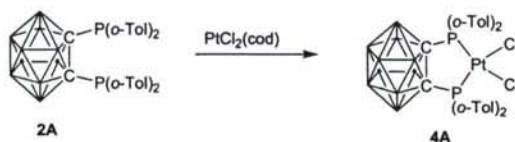
• $[\text{PdCl}_2\{\text{o-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2[\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2]_2\}]$ (**3A**)



Sobre una disolución de **2A** (0,039 g; 0,069 mmol) en 15 mL de diclorometano anhidro se añade lentamente una disolución de ciclooctadienodicloropaladio (0,019 g; 0,069 mmol) en 5 mL de diclorometano. Esta disolución, de color amarillo, se agita durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación se concentra a vacío hasta ca. 10 mL, se añaden 25 mL de hexano y se vuelve a concentrar hasta 10 mL, con lo que precipita un sólido amarillo que se deja sedimentar y se filtra al aire.

Rendimiento: 21%.

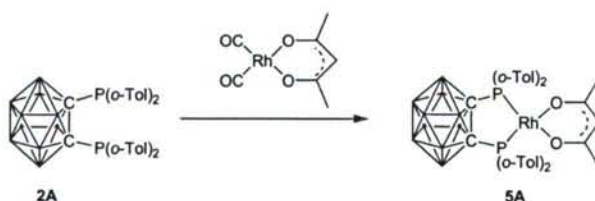
• $[\text{PtCl}_2\{\text{o-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2[\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2]_2\}]$ (**4A**)



Sobre una disolución de **2A** (0,082 g; 0,144 mmol) en 5 mL de tolueno anhidro se añade lentamente una disolución de ciclooctadienodicloroplatino (0,054 g; 0,144 mmol) en 5 mL de tolueno. La disolución resultante, de color amarillo, se mantiene a reflujo durante 5 días, al cabo de los cuales se filtra sobre Florisil, se concentra hasta ca. 10 mL y, tras la adición de 20 mL de hexano, precipita un sólido amarillo que se filtra al aire.

Rendimiento: 19%.

• $[\text{Rh}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}\{\text{o-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2[\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2]_2\}]$ (**5A**)



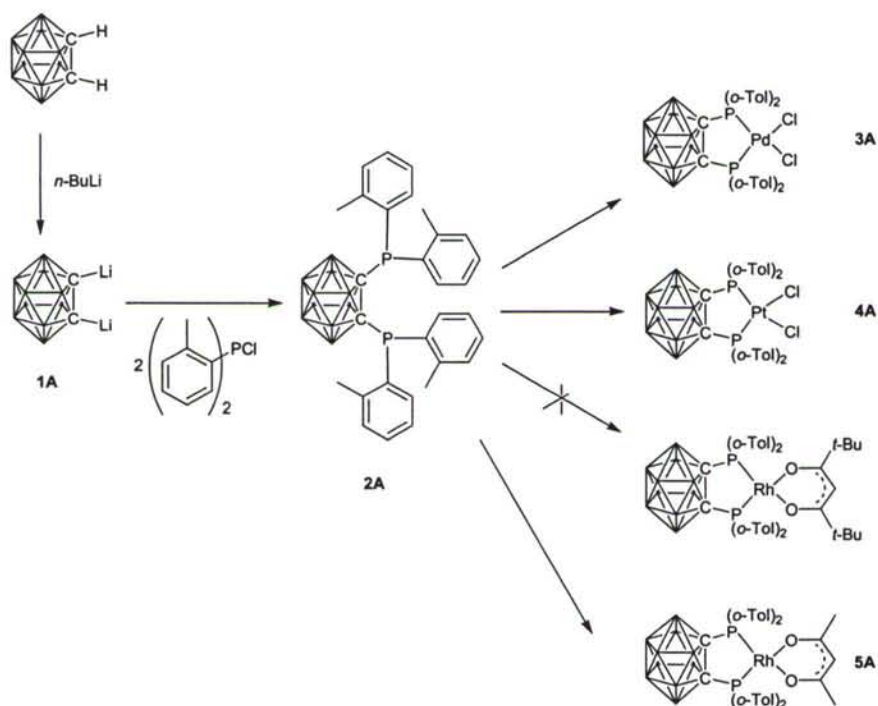
Se añade lentamente una disolución de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ¹⁹⁵ (6,8 mg; 0,026 mmol) en 5 mL de tolueno anhidro sobre una disolución de **2A** (15 mg; 0,026 mmol) en 5 mL de tolueno. La disolución resultante, de color verde, se calienta a 80°C durante 24 h, al cabo de las cuales se obtiene una mezcla de los productos de partida y del complejo **5A** en proporciones relativas 5,5:1; mezcla de la que no ha sido posible aislar puro el compuesto **5A**.

¹⁹⁵ Esta sal debe ser pesada en caja seca.

• Reacción entre 2A y $\{Rh(CO)_2[(CH_3)_3CC(O)CHC(O)C(CH_3)_3]\}^{195}$

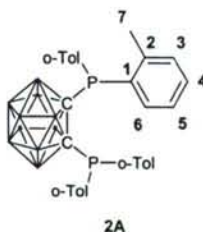
Se añade lentamente una disolución de $[Rh\{(CH_3)_3CC(O)CHC(O)C(CH_3)_3\}(CO)_2]^{195}$ (22,3 mg; 0,065 mmol) en 5 mL de diclorometano anhidro sobre una disolución de 2A (37 mg; 0,065 mmol) en 5 mL de diclorometano. La disolución resultante, de color amarillo pálido, se agita a temperatura ambiente y se monitoriza la reacción mediante RMN de $^{31}P\{-^1H\}$, hasta un tiempo de 48h, observándose que no se ha producido coordinación. Se evapora el disolvente a vacío, se añaden 10 mL de tolueno, y se calienta la disolución a 80°C durante 48 h, recuperándose intactos los reactivos empleados.

3.2.4. ESQUEMA DE REACCIÓN



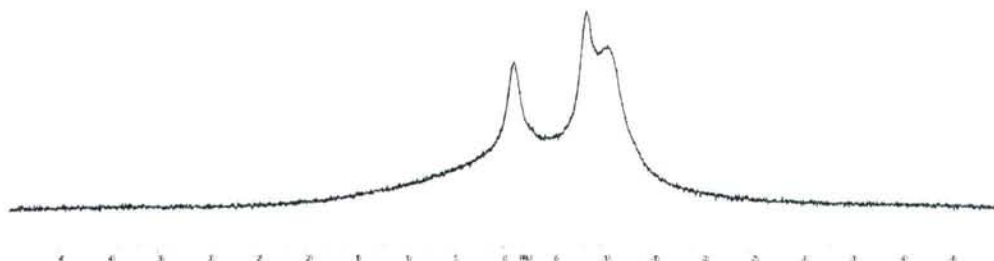
3.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.3.1. Estudio de los compuestos derivados de 2A.



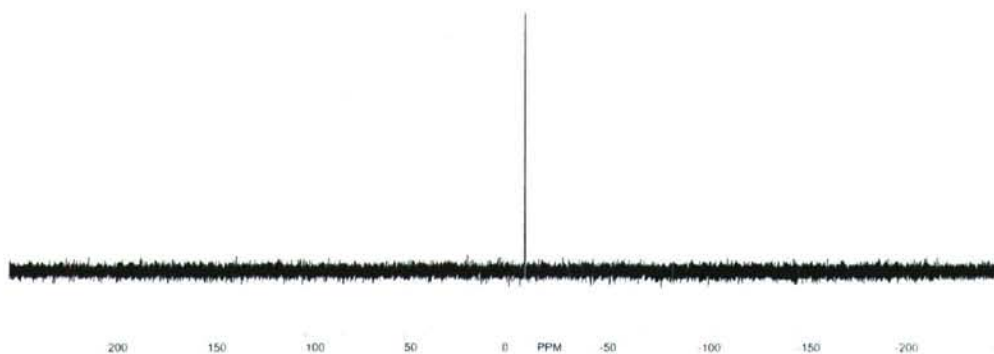
El compuesto **2A** se obtuvo en rendimiento moderado por reacción de dilitio-o-carborano con clorodi(o-tolil)fosfina en dietiléter.

Su espectro de masas-Cl presenta un pico intenso a 570 uma/e (74% BPI) que, de acuerdo con su posición y patrón isotópico, corresponde al ión molecular $[M]^+$, y otra señal a 478 uma/e (28% BPI) que se asigna al fragmento $[M\text{-tolilo}]^+$; lo que concuerda con la estructura propuesta en la figura.



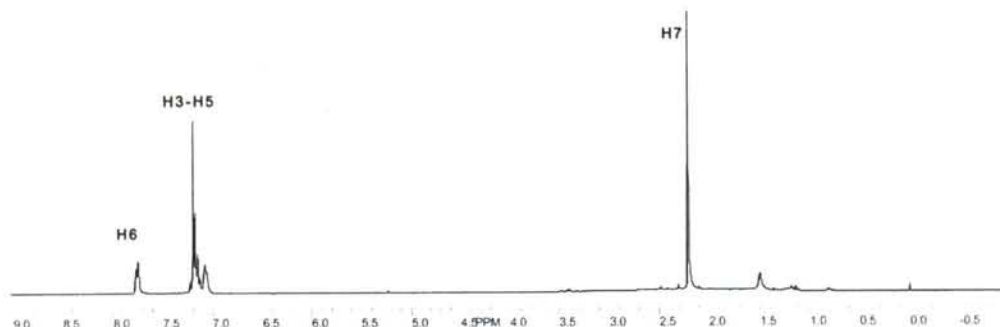
Espectro de RMN de ^1H - ^{11}B del compuesto **2A**.

En el espectro de ^1H - ^{11}B se observan tres picos parcialmente superpuestos, a -1,06; -8,42 y -10,35 ppm, por lo que se deduce que se solapan dos señales de las cuatro esperadas, ya que en el esqueleto de carborano existen cuatro tipos de átomos de boro no equivalentes, que sí llegan a diferenciarse en el espectro de ^1H - ^{11}B del o-carborano no funcionalizado, en el que las señales son más estrechas y el espectro presenta una mejor resolución. Por otra parte, el espectro de ^1H - ^{31}P de dicho compuesto muestra un singlete a -10,9 ppm, un valor que se encuentra dentro de los márgenes esperados para una difosfina libre.



Espectro de RMN de ^1H - ^{31}P del compuesto **2A**.

En cuanto al espectro de RMN de ^1H , éste muestra un doblete a 7,76 ppm [$^3J(\text{H6H5})=5,5$ Hz], que integra por cuatro protones, correspondiente a H6, acoplado con H5. Las señales de H5-H3 aparecen solapadas a campo más bajo, ca. 7,20 ppm. La señal singlete que integra por doce protones, a 2,21 ppm, se asigna a H7. Entre 1,5 y 0,7 ppm aparecen varias señales solapadas que corresponden a los átomos de hidrógeno de los grupos BH del "cage" de carborano.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2A**.

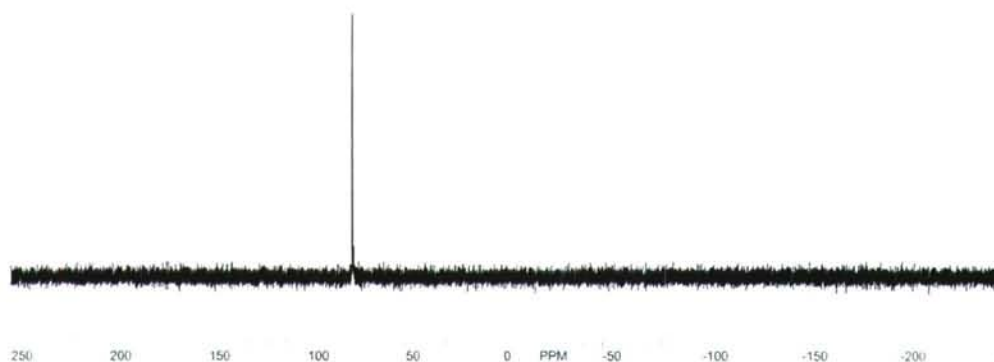
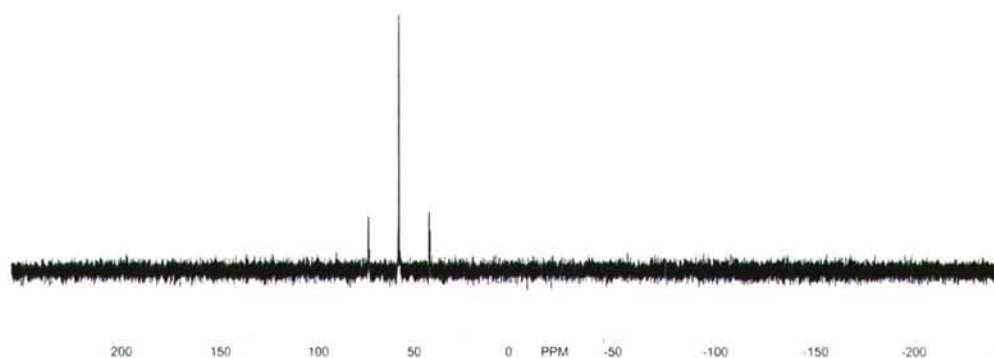
En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ se observa que las señales de resonancia de C1, C2 y C6 aparecen a campo bajo, entre 143,3 y 130,5 ppm, mostrando el acoplamiento con el átomo de fósforo. Las señales a 134,4; 129,9 y 125,9 ppm corresponden a los otros tres carbonos aromáticos, C3-C5, sin que haya sido posible su asignación individualizada. El carbono C7, perteneciente al grupo metilo, se observa a 21,3 ppm.

A. COMPLEJOS CON PALADIO Y PLATINO (II).



Los compuestos **3A** y **4A** fueron sintetizados por reacción del ligando **2A** con $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, respectivamente. En el primer caso, la reacción se completa tras 24 horas en diclorometano a temperatura ambiente, según se comprobó por monitorización mediante RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$. Sin embargo, la preparación del complejo análogo de platino(II), requirió emplear condiciones más drásticas: un tiempo de reacción de 5 días a reflujo en un disolvente, tolueno, de punto de ebullición relativamente elevado. Este hecho pone de manifiesto la menor reactividad de los complejos de platino respecto a los de paladio.

Los espectros de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de estos compuestos muestran solo dos señales, en torno a $-10,1$ y $-2,3$ ppm; es decir, que existe un gran solapamiento entre las cuatro señales esperadas, y sólo llegan a diferenciarse dos de ellas.

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3A**.Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **4A**.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de estos dos complejos presentan una única señal, a 77,7 y 54,6 ppm, respectivamente, lo que demuestra la coordinación de la difosfina correspondiente al centro metálico. En el caso del complejo **4A** también se observa dos señales que forman un doblete centrado a 54,6 ppm con una constante de acoplamiento de 3760,7 Hz y que corresponden a los satélites debidos al acoplamiento con el ^{195}Pt .

El espectro de ^1H también concuerda con la estructura propuesta: las señales correspondientes al grupo metilo H7 aparecen como un singlete a 2,35 ppm y H6 se observa como un doblete ca. 8,30 ppm [$^3J(\text{H6H5}) = 7,7$ Hz; $^3J(\text{H6P}) = 14,2$ Hz], por acoplamiento con el protón *orto* H5 y con el núcleo de fósforo.

El espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de **3A** muestra un desdoblamiento para las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, pues se observan ocho señales entre 150 y 110 ppm, en lugar de las seis esperadas, lo cual indica una pérdida de simetría, probablemente debido a la congestión estérica que provoca la coordinación al paladio. Dichos impedimentos estéricos han sido observados en la difosfina $\text{CH}_2[\text{P}(\text{o-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4)_2]_2$ cuando forma el complejo $[\text{NiCl}_2\{\text{CH}_2[\text{P}(\text{o-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4)_2]_2\}]$, en cuya estructura molecular, obtenida por difracción de rayos X,¹⁹⁶ se observa que los dos anillos *o*-isopropilbenceno unidos a cada átomo de fósforo no son equivalentes, aunque hay que tener en cuenta que la estructura en estado sólido podría ser diferente a la estructura en disolución.

Se han obtenido monocristales aptos para difracción de RX de los compuestos **3A** y **4A** por difusión líquida de *n*-hexano en disoluciones de dichos compuestos en diclorometano. En el caso de **3A**, la unidad asimétrica está constituida por una cuarta parte de la molécula y una cuarta parte de una molécula de diclorometano, y en el caso de **4A** está formada por la mitad de la molécula y media molécula de diclorometano.

El esqueleto de *o*-carborano presenta una geometría icosaédrica, compuesta por diez átomos de boro y dos átomos de carbono en posiciones adyacentes (isómero *orto*). El entorno de coordinación del átomo metálico es plano cuadrado y viene determinado por los dos átomos de fósforo de la carboranodifosfina y dos átomos de cloro; el valor de la desviación media respecto al plano de mínimos cuadrados es necesariamente cero en ambos casos, ya que el plano de coordinación del metal coincide con un plano de simetría del grupo espacial del cristal.

En ambos casos, aunque la suma de ángulos en torno al átomo metálico es de 360°, el que forman los dos átomos de fósforo de la difosfina con el átomo metálico, P(1)-Pd(1)-P(1); P(1)-Pt(1)-P(2), es superior a los 90° en ambos casos, con un valor de 94,50(11)° en **3A**, y de 95,20(14)° en **4A**.

La distancia de enlace Pd(1)-P(1) es de 2,237(2) Å, más corta que la suma de los radios covalentes, 2,41 Å, pero similar a la distancia promedio encontrada para otros complejos de paladio con ligandos difosfina quelato, de 2,26 Å,¹⁹⁷ se entiende como resultado de un cierto carácter de doble enlace por retrodonación de carga del paladio al fósforo.

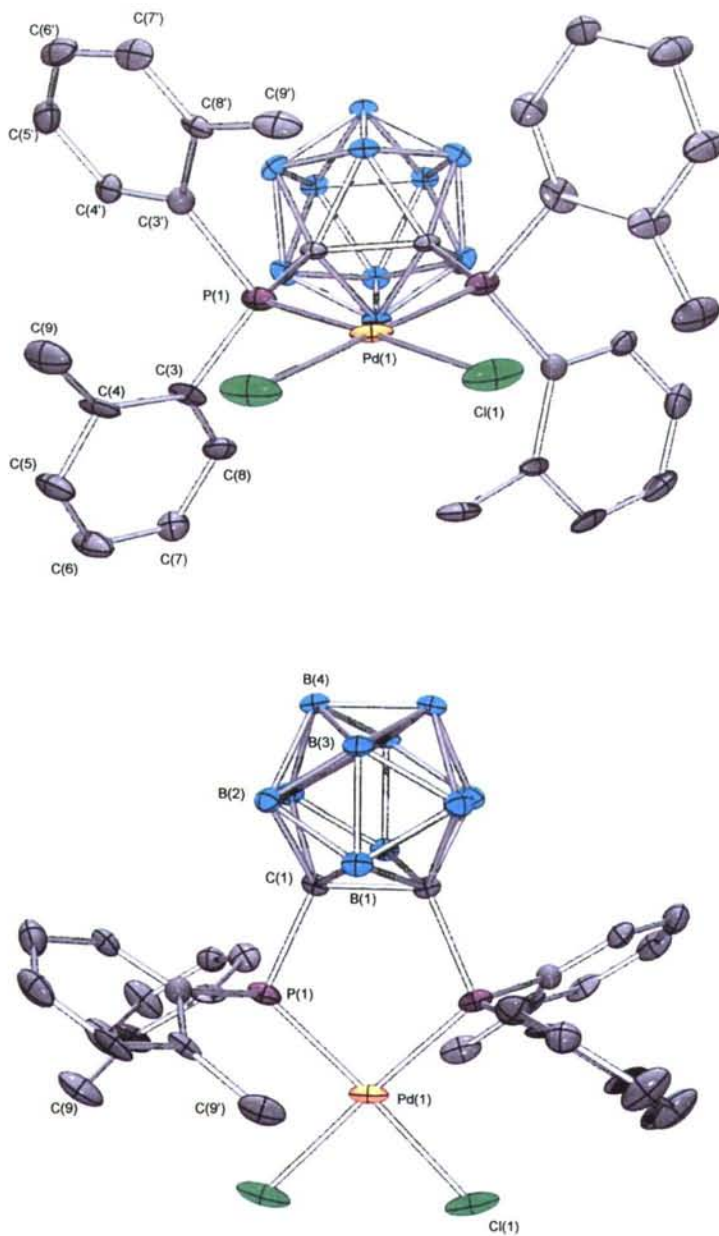
Las distancias Pt(1)-P(1) y Pt(1)-P(2) son de 2,232(4) Å y 2,223(4) Å, respectivamente, también menores que la suma de los radios covalentes, 2,34 Å.

En cuanto a las distancias Pd(1)-Cl(1), de 2,334(2) Å, y las distancias Pt(1)-Cl(1) y Pt(1)-Cl(2), de 2,340(4) y 2,362(4) Å, respectivamente, se encuentran dentro de lo esperado, pues son próximas a las distancias promedio obtenidas por rayos X para los enlaces Pd-Cl; 2,312 Å; y Pt-Cl; 2,330 Å.

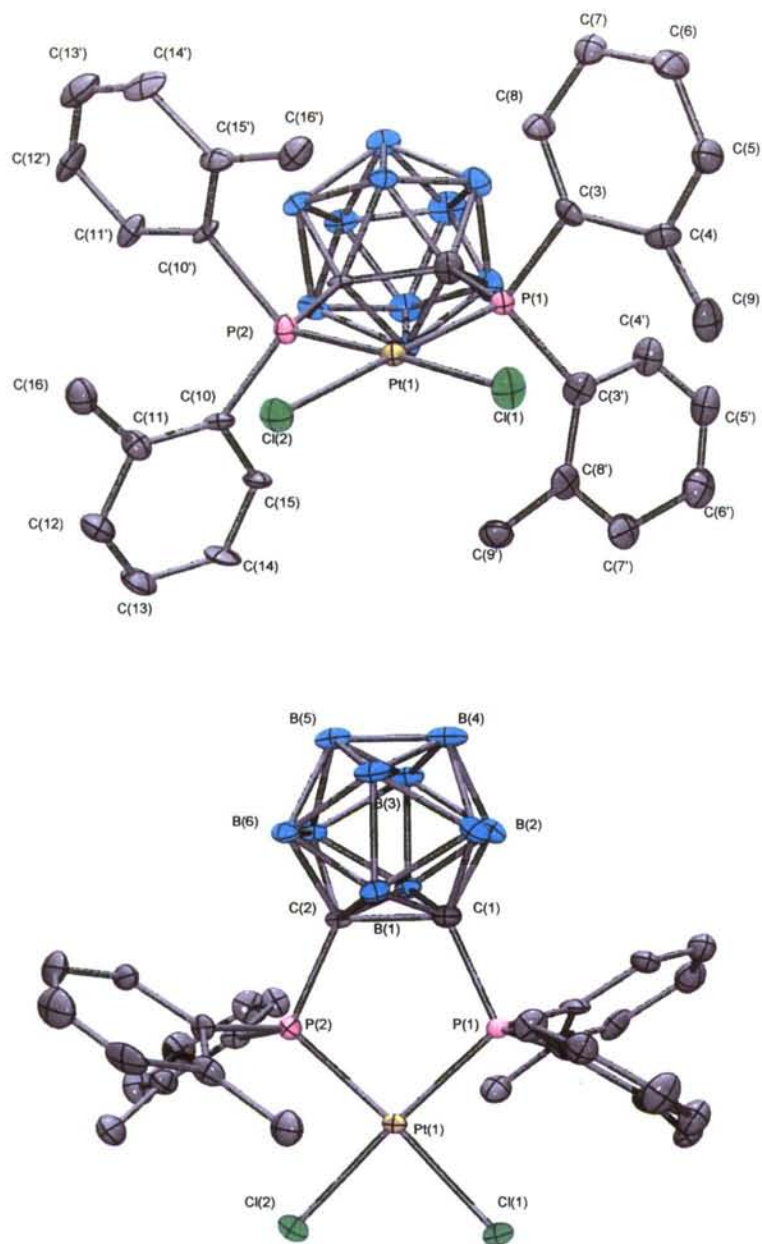
Se observa que, en ambos casos, dos de los sustituyentes metilo de los anillos aromáticos se orientan hacia las posiciones axiales al plano de coordinación, mientras que los otros dos se orientan hacia dicho plano, tal y como se ha observado en complejos similares derivados de diarilfosfinas con sustituyentes en la posición *orto* de los anillos aromáticos.¹⁹⁶

¹⁹⁶ N.A. Cooley, S.M. Green, D.F. Wass, K. Heslop, A.G. Orpen, P.G. Pringle, *Organometallics* **2001**, *20*, 4769.

¹⁹⁷ A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.

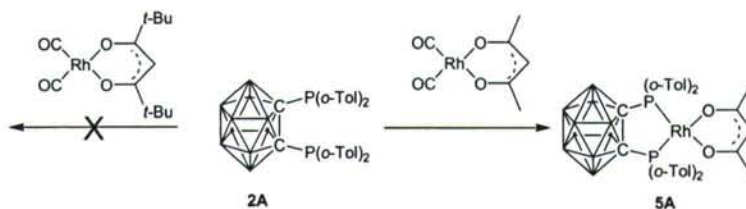


Estructura molecular del compuesto **3A** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

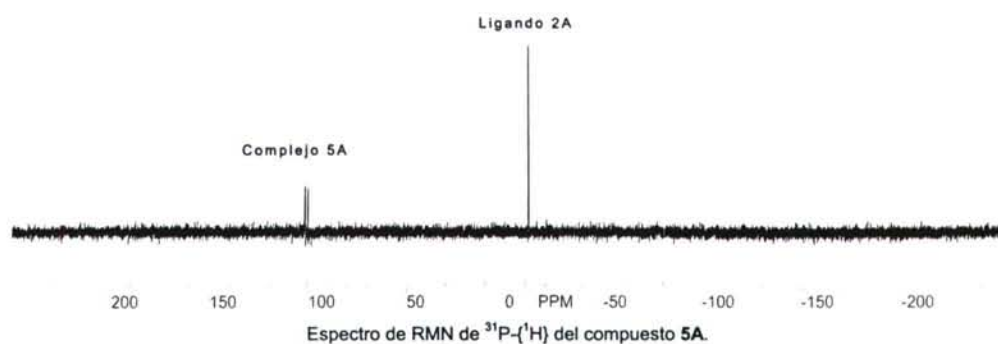


Estructura molecular del compuesto **4A** (Los elipsoides térmicos se muestran al 30% de probabilidad)

B. COMPLEJO CON RODIO (I).



El ligando **2A** reacciona lentamente al calentarlo con dicarbonil(2,4-pentanodionato)rodio(I) en tolueno a 80°C. Sin embargo, la reacción no llega a completarse; de modo que se obtiene una mezcla de los reactivos de partida y del complejo **5A**, en la que predominan los primeros en proporción 5:5:1, tal como se deduce de la integración de las señales en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.



En este espectro, que se reproduce en la figura anterior, podemos observar claramente, además de la señal correspondiente al ligando libre, la que corresponde al complejo, que aparece como un doblete, debido al acoplamiento con el ^{103}Rh [$^1J(\text{RhP}) = 204,7 \text{ Hz}$], a 100,4 ppm.

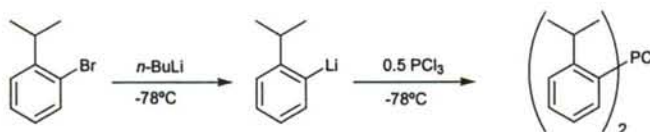
El hecho de que tal reacción no llegue a completarse podría deberse a las repulsiones estéricas entre los grupos *o*-tolilo del ligando difosfina y los metilos del acetilacetionato. De hecho, el ligando **2A** no reacciona en absoluto con el dicarbonil(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)rodio(I), recuperándose intactos los reactivos de partida. Parece que en este caso, los grupos *t*-butilo del β -cetoenolato interfieren aún más con los tolilos del ligando entrante. En cambio, este mismo sustrato metálico sí que reacciona, incluso a temperatura ambiente, con el bis(difenilfosfina)-*o*-carborano,¹⁹⁸ pudiéndose obtener el esperado complejo biquelataado. En este caso, las interacciones entre el ligando β -cetoenolato y los fenilos de la fosfina, menos voluminosos que los *o*-tolilo, parece que no llegan a bloquear la coordinación al metal.

¹⁹⁸ J. Martínez, R. Mosteiro, P.G. Pringle, resultados sin publicar.

3.3.2. Intentos de síntesis de bis[bis(2-isopropilfenil)fosfino]-o-carborano.

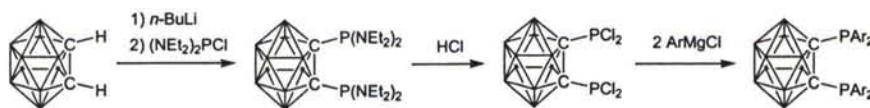
A la vista de las propiedades coordinativas del ligando **2A** y teniendo en cuenta la importancia que suele tener en los procesos catalizados por compuestos de metales de transición la congestión estérica en torno al centro activo,^{196,199} se consideró la posibilidad de sintetizar un ligando similar que presentase sustituyentes isopropilo en la posición *orto* de los fenilos de la fosfina.

La síntesis de este nuevo ligando por una vía similar a la empleada en la obtención de **2A** requiere disponer de clorobis(2-isopropilfenil)fosfina, que se intentó preparar de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, similar al empleado para obtener la clorobis(o-tolil)fosfina.²⁰⁰



Sin embargo, esta reacción no conduce a la formación de un producto puro, sino a una mezcla en cuyo espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observan dos singletes; uno, a 112,9, correspondiente a la dicloro(o-isopropilfenil)fosfina,²⁰¹ que pudo obtenerse pura por destilación a vacío de la mezcla, y otro, a 86,9 ppm, que con toda probabilidad corresponde al compuesto esperado; compuesto que, sin embargo, no se ha podido aislar puesto que descompuso a 110°C, antes de destilar.

Este resultado nos llevó a considerar la posibilidad de sintetizar la bis[bis(2-isopropilfenil)fosfino]-o-carborano a través de una ruta alternativa,²⁰² esquematizada en la figura que sigue, en la que se obtiene la correspondiente bis(dietilamino)fosfina, que, tratada con cloruro de hidrógeno daría lugar al bis(diclorofosfino)-o-carborano, el cual puede reaccionar, a su vez, con el 2-propilfenillitio ó el bromuro de 2-propilfenilmagnesio para conducir a la carboranodifosfina deseada.



Sin embargo, los ensayos preliminares llevados a efecto²⁰³ demostraron que, en este caso, el tratamiento del bis[bis(dietilamino)fosfino]-o-carborano con cloruro de hidrógeno no da lugar a la difosfina perclorada, sino a una especie que no se ha llegado a caracterizar.

¹⁹⁹ S.J. Dossett, A. Dillon, A. Guy Orpen, J.S. Fleming, P.G. Pringle, D.F. Wass, M.D. Jones, *Chem. Commun.* **2001**, 699.

²⁰⁰ J.A.S. Howell, N. Fey, J.D. Lovatt, P.C. Yates, P. McArdle, D. Cunningham, E. Sadeh, H.E. Gottlieb, Z. Goldschmidt, M.B. Hursthouse, M.E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3015.

²⁰¹ D. Smyth, H. Tye, C. Eldred, N.W. Alcock, M. Wills, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 2840.

²⁰² J. Chatt, W. Hussain, G.J. Leigh, H.M. Ali, C.J. Pickett, D.A. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1131.

²⁰³ J. Martínez, R. Mosteiro, P.G. Pringle, resultados sin publicar.

CAPÍTULO 4

Resultados y Conclusiones

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1.- Se han preparado y caracterizado tres ligandos base de Schiff, uno de ellos, **1**, con un solo grupo imino, y los otros dos, **44** y **52**, con dos grupos imino.

2.- Por reacción de los anteriores y del ligando comercial (S)-N,N-dimetil-1-feniletilamina [(S)-tmba] con acetato de paladio(II) se ha logrado la síntesis de los complejos ciclometalados dinucleares **2** y **31** (a partir de **1** y (S)-tmba, respectivamente) y tetranucleares **45** y **53** (a partir de **44** y **52**, respectivamente), con formación de anillos ciclometalados de cinco miembros en los que cada átomo de paladio se encuentra unido a un carbono fenílico y a un átomo de nitrógeno. En todos ellos, el paladio se encuentra en un entorno de coordinación planocuadrado, con el acetato actuando como ligando bidentado puente.

3.- Los complejos **2** y **31** presentan una estructura dimérica de "libro semiabierto", unida por dos ligandos acetato puente, en la que los dos fragmentos ciclometalados se encuentran cuasiparalelos y en una disposición relativa *anti*. El anillo ciclometalado en el compuesto **1** es prácticamente plano, mientras que el compuesto **31** está flexionado, adoptando en estado sólido una conformación absoluta δ con el grupo metilo unido al átomo de carbono estereogénico en posición ecuatorial.

4.- Los complejos **45** y **53** han sufrido una doble metalación en el anillo central, en las posiciones 2 y 5 en el primer caso y en las posiciones 4 y 6 en el segundo. Ambos tienen una estructura dimérica tetranuclear, en el caso de **45** con las dos subunidades paralelas, ya que los ligandos acetato puente están situados en posiciones opuestas del anillo, mientras en el caso de **53** la estructura es de tipo "libro semiabierto".

5.- Los ligandos acetato puente en los complejos anteriores se pueden sustituir por cloro puente mediante reacciones de metátesis. En estos nuevos compuestos, el sistema $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}]$ adopta una geometría plana, y los derivados de los ligandos **1** y [(S)-tmba] son nuevamente dímeros; mientras que los derivados de los ligandos **44** y **52** presentan una estructura polimérica.

6.- El tratamiento de los complejos con ligandos cloro puente con 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (vdpp) en relación molar 1:2 y en presencia de hexafluorofosfato amónico o perclorato sódico provoca la ruptura del puente $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}]$ y da lugar a complejos iónicos en los que la difosfina actúa como ligando bidentado quelato.

7.- La coordinación al fragmento ciclometalado activa al grupo vinilo de la difosfina vdpp frente a reacciones de adición conjugada. Se han adicionado diferentes nucleófilos al enlace C=C, obteniéndose difosfinas funcionalizadas con nuevos enlaces C-C, C-O y C-N.

8.- La reacción de los complejos mononucleares con difosfina vdpp quelato **4** y **34** con diversos β -dicarbonílicos simétricos, de fórmula general $R_1C(O)CHR_2C(O)R_1$, da lugar a los productos de adición conjugada, en los que se ha formado un nuevo enlace C-C y se ha generado un nuevo centro quiral. La reacción origina dos enantiómeros en el primer caso y dos diastereoisómeros en el segundo, sin que se observe estereoselectividad en este último. En el caso del compuesto **36**, la conformación absoluta del anillo ciclometalado en estado sólido es λ y el grupo metilo unido al átomo de carbono estereogénico adopta una posición axial.

9.- La reacción de adición de derivados β -dicarbonílicos asimétricos, de fórmula general $R_1C(O)CHR_2C(O)R_3$, a los compuestos **4** y **35** da lugar a la formación de dos nuevos centros quirales, obteniéndose una mezcla equimolecular de dos diastereoisómeros para los derivados del primero y cuatro diastereoisómeros en los derivados del segundo.

10.- La reacción de adición sobre el compuesto **4** es sensible a los impedimentos estéricos del nucleófilo y, si bien tiene lugar con compuestos 1,3-dicarbonílicos que contienen un grupo metilo o haluro en la posición α a los grupos carbonilo, la reacción no transcurre cuando existe un grupo etilo en dicha posición.

11.- El compuesto ciclometalado con vdpp quelato **5**, que contiene al contraíón perclorato, es más reactivo que el compuesto análogo con hexafluorofosfato, **4**, mejorando los rendimientos e incluso dando lugar a nuevos productos de adición con nucleófilos que no llegan a reaccionar con este último.

12.- El ataque nucleofílico al grupo vinilo de la vdpp coordinada se puede llevar a cabo también por tratamiento con alcoholes ROH, y derivados nitrogenados de tipo RNH₂, aminas, aminoácidos e hidrazinas, obteniéndose compuestos con nuevos enlaces C-O y C-N, respectivamente.

13.- Cuando la reacción se lleva a cabo con una especie que contiene dos grupos nucleofílicos, como la piperazina, HN(CH₂CH₂)₂NH, se produce la adición sobre los grupos vinilideno de dos moléculas de compuesto ciclometalado, obteniéndose, en este caso, un producto dinuclear.

14.- Los complejos dinucleares con difosfina vdpp quelato **47** y **55** también sufren reacciones de adición con diversos nucleófilos, siendo más fácil dicha reacción en el caso del primero, derivado del ligando con orientación *para*, que en el caso del segundo, derivado del ligando con orientación *meta*.

15.- La adición de bis(difenilfosfinoetano), dppe, a los complejos anteriores provoca el intercambio de las fosfinas en la esfera de coordinación del metal, permitiendo liberar así la difosfina funcionalizada. Esta reacción, de interés sintético, se ve favorecida por la mayor estabilidad del nuevo anillo quelato de cinco miembros sobre el inicial, de cuatro.

16.- Aunque se han podido obtener complejos similares a los anteriores, con las difosfinas *cis*-dppe y vdpmp, la unión al metal no activa lo suficiente al doble enlace como para que lleguen a producirse las reacciones de adición conjugada que hemos observado en la vdpp coordinada.

17.- La reacción de *o*-carborano con *n*-butillitio y el tratamiento posterior con clorodi(*o*-tolil)fosfina da lugar a bis(di-*o*-tolilfosfina)-*o*-carborano (**2A**).

18.- La anterior difosfina reacciona con $[MCl_2(COD)]$ ($M = Pd, Pt$) para dar lugar a los correspondientes compuestos mononucleares con la difosfina actuando como ligando bidentado quelato en el entorno del metal, que se completa con dos ligandos cloro.

19.- El tratamiento de **2A** con $[Rh(CO)_2(MeCOCHCOMe)]$ conduce a la formación del complejo mononuclear con dos anillos quelato en el entorno del metal, uno de ellos correspondiente al ligando difosfina y otro al ligando acetilacetato; sin embargo, **2A** no reacciona con $[Rh(CO)_2(tBuCOCHCO^tBu)]$, probablemente debido a impedimentos estéricos del grupo *tert*-butilo con los anillos fenílicos de la difosfina.

APÉNDICE

Tablas

Tabla 1. Resultados de análisis elemental.^(a)

Compuesto	C(%)	H(%)	N(%)	Fórmula molecular
1	72,4 (72,8)	8,5 (8,6)	5,5 (5,7)	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂
2	49,1 (49,6)	5,6 (5,6)	3,3 (3,4)	C ₃₄ H ₄₆ N ₂ O ₈ Pd ₂
3	45,8 (46,4)	5,1 (5,2)	3,5 (3,6)	C ₃₀ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd ₂
4	54,7 (55,1)	4,5 (4,7)	1,6 (1,6)	C ₄₁ H ₄₂ F ₆ NO ₂ P ₃ Pd
5	58,1 (58,0)	4,9 (5,0)	1,5 (1,6)	C ₄₁ H ₄₂ ClNO ₆ P ₂ Pd
6	55,2 (55,6)	5,3 (5,1)	1,4 (1,4)	C ₄₆ H ₅₀ F ₆ NO ₄ P ₃ Pd
8	54,7 (54,7)	5,1 (5,0)	1,3 (1,4)	C ₄₆ H ₅₀ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
9	54,5 (55,1)	5,1 (5,1)	1,3 (1,4)	C ₄₇ H ₅₂ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
10	54,9 (55,5)	5,4 (5,2)	1,3 (1,4)	C ₄₈ H ₅₄ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
11	52,6 (52,9)	4,8 (4,7)	1,3 (1,3)	C ₄₆ H ₄₉ ClF ₆ NO ₅ P ₃ Pd
12	52,3 (52,7)	4,3 (4,5)	1,3 (1,3)	C ₄₆ H ₄₇ F ₉ NO ₄ P ₃ Pd
13	52,5 (52,7)	4,1(4,2)	1,2(1,2)	C ₄₉ H ₄₇ F ₉ NO ₄ P ₃ PdS
14	56,2 (56,3)	4,8 (4,8)	1,1 (1,3)	C ₄₉ H ₅₀ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
15	55,0 (55,5)	5,3 (5,2)	1,3 (1,3)	C ₄₈ H ₅₄ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
16	54,3 (53,7)	4,9 (4,8)	1,2 (1,4)	C ₄₆ H ₄₉ ClF ₆ NO ₄ P ₃ Pd
17	53,4 (52,9)	4,8 (4,7)	1,5 (1,3)	C ₄₆ H ₄₉ ClF ₆ NO ₅ P ₃ Pd
18	55,5 (55,2)	4,9 (4,9)	1,4 (1,4)	C ₄₇ H ₅₀ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
19	55,9 (55,6)	5,0 (5,1)	1,4 (1,4)	C ₄₈ H ₅₂ F ₆ NO ₅ P ₃ Pd
20	54,6 (54,2)	4,6 (4,7)	1,4 (1,3)	C ₅₀ H ₅₂ F ₆ NO ₆ P ₃ PdS
21	55,1 (55,5)	5,2 (5,1)	1,4 (1,5)	C ₄₄ H ₄₈ F ₆ NO ₃ P ₃ Pd
22	56,8 (57,4)	5,3 (5,7)	1,4 (1,4)	C ₄₉ H ₅₈ ClNO ₁₀ P ₂ Pd
24	54,1 (54,5)	4,8(5,0)	1,4(1,5)	C ₄₂ H ₄₆ F ₆ NO ₃ P ₃ Pd
25	54,4 (54,9)	4,8(5,1)	1,5(1,5)	C ₄₃ H ₄₈ F ₆ NO ₃ P ₃ Pd
26	56,9 (56,8)	5,8(5,6)	2,8(2,8)	C ₄₇ H ₅₅ F ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pd
27	54,6 (54,1)	5,5(5,3)	4,6(4,4)	C ₄₃ H ₅₀ F ₆ N ₃ O ₂ P ₃ Pd
28	53,3 (53,7)	4,9(5,0)	2,8(2,8)	C ₄₄ H ₄₉ F ₆ N ₂ O ₄ P ₃ Pd
29	53,2 (53,0)	5,0 (5,1)	2,7 (2,7)	C ₄₆ H ₅₃ F ₆ N ₂ O ₄ P ₃ PdS
30	54,7 (55,1)	4,9 (5,0)	2,8 (2,9)	C ₈₆ H ₉₄ F ₁₂ N ₄ O ₄ P ₆ Pd ₂
31	46,2 (45,9)	5,8 (5,5)	4,6 (4,5)	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₄ Pd ₂
32	41,5 (41,4)	4,6 (4,9)	4,8 (4,8)	C ₂₀ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ Pd ₂
33	60,6 (60,8)	5,9 (6,0)	2,7 (2,8)	C ₅₁ H ₆₀ N ₂ O ₂ P ₂ Pd ₂

Tabla 1 (continuación). Resultados de análisis elemental.^(a)

Compuesto	C(%)	H(%)	N(%)	Fórmula molecular
34	54,0 (54,3)	4,6 (4,6)	1,5 (1,7)	C ₃₆ H ₃₆ F ₆ NP ₃ Pd
35	57,1 (57,6)	4,5 (4,8)	1,8 (1,9)	C ₃₆ H ₃₆ ClNO ₄ P ₂ Pd
36	54,6 (54,9)	4,6 (4,9)	1,5 (1,6)	C ₄₁ H ₄₄ F ₆ NO ₂ P ₃ Pd
37	53,9 (53,7)	5,0 (4,9)	1,7 (1,7)	C ₃₇ H ₄₀ F ₆ NOP ₃ Pd
38	56,3 (56,8)	4,9 (5,1)	1,5 (1,6)	C ₄₁ H ₄₄ ClNO ₇ P ₂ Pd
39	58,1 (57,9)	5,1 (5,2)	1,5 (1,6)	C ₄₁ H ₄₄ ClNO ₆ P ₂ Pd
41	54,7 (54,9)	4,8 (4,9)	1,6 (1,6)	C ₄₁ H ₄₄ F ₆ NO ₂ P ₃ Pd
44	71,8 (72,0)	8,2 (8,0)	9,8 (9,3)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂
45	41,4 (42,0)	4,5 (4,5)	4,2 (4,4)	C ₄₄ H ₅₆ N ₄ O ₁₂ Pd ₄
47	56,0 (56,2)	3,9 (4,6)	1,9 (1,8)	C ₇₁ H ₆₉ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ P ₄ Pd ₂
48	56,9 (56,6)	4,9 (5,0)	1,6 (1,6)	C ₈₁ H ₈₅ Cl ₂ N ₂ O ₁₄ P ₄ Pd ₂
49	55,8 (55,4)	4,6 (4,7)	1,5 (1,6)	C ₈₀ H ₈₂ Cl ₂ N ₂ O ₁₆ P ₄ Pd ₂
50	55,0 (55,3)	4,8 (5,0)	1,3 (1,5)	C ₈₄ H ₉₀ Cl ₂ N ₂ O ₁₈ P ₄ Pd ₂
51	55,9 (55,4)	4,6 (4,9)	1,5 (1,8)	C ₇₃ H ₇₇ Cl ₂ N ₂ O ₁₂ P ₄ Pd ₂
52	71,3 (72,0)	7,9 (8,0)	9,2 (9,3)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂
53	42,5 (42,0)	4,4 (4,5)	4,5 (4,5)	C ₄₄ H ₅₆ N ₄ O ₁₂ Pd ₄
54	37,6 (37,1)	3,6 (3,8)	4,7 (4,8)	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ Pd ₂
55	55,8 (56,2)	4,8 (4,6)	1,9 (1,8)	C ₇₁ H ₆₉ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ P ₄ Pd ₂
56	56,3 (56,6)	4,9 (5,0)	1,6 (1,6)	C ₈₁ H ₈₅ Cl ₂ N ₂ O ₁₄ P ₄ Pd ₂
57	55,3 (55,4)	4,9 (4,9)	1,7 (1,8)	C ₇₃ H ₇₇ Cl ₂ N ₂ O ₁₂ P ₄ Pd ₂
58	53,1 (53,5)	4,3 (4,4)	3,8 (3,8)	C ₆₆ H ₆₄ Cl ₂ N ₄ O ₁₀ P ₄ Pd ₂
59	53,9 (54,1)	4,4 (4,5)	3,7 (3,7)	C ₆₈ H ₆₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₀ P ₄ Pd ₂
60	55,5 (55,2)	4,6 (4,5)	1,9 (1,9)	C ₆₈ H ₆₆ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ P ₄ Pd ₂
61	56,3 (55,8)	4,4 (4,7)	1,7 (1,9)	C ₇₀ H ₇₀ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ P ₄ Pd ₂
62	62,8 (62,7)	5,3 (5,4)	1,8 (1,8)	C ₄₁ H ₄₂ ClNO ₂ P ₂ Pd
63	54,7 (55,1)	4,5 (4,7)	1,8 (1,6)	C ₄₁ H ₄₂ F ₆ NO ₂ P ₃ Pd
64	58,3 (58,0)	4,9 (5,0)	1,7 (1,6)	C ₄₁ H ₄₂ ClNO ₆ P ₂ Pd
65	50,3 (50,5)	4,8 (4,9)	1,9 (1,9)	C ₃₁ H ₃₆ F ₆ NO ₂ P ₂ Pd
66	58,3 (58,0)	5,4 (5,5)	2,1 (2,3)	C ₅₈ H ₆₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ P ₂ Pd ₂
67	54,4 (54,5)	4,8 (4,8)	1,6 (1,6)	C ₄₀ H ₄₂ F ₆ NO ₂ P ₃ Pd
68	53,1 (53,0)	4,8 (4,7)	3,2 (3,2)	C ₃₉ H ₄₁ F ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pd

(a) contenido del elemento, en tanto por ciento (entre paréntesis, valores teóricos)

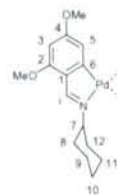


Tabla 2. Datos de espectrometría de masas-FAB⁺ de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
1	248	100	[MH] ⁺
	218	4	[MH-MeO] ⁺
	188	2	[MH-2(MeO)] ⁺
	164	35	[M-Cy] ⁺
2	824	0.5	[MH] ⁺
	765	1	[MH-AcO] ⁺
	734	0.5	[MH-AcO-MeO] ⁺
	703	0.5	[MH-AcO-2(MeO)] ⁺
	354	38	[(L-H)Pd] ⁺
3	647	21	[MH-Cl-3(MeO)] ⁺
	354	7	[(L-H)Pd] ⁺
4	748	100	[M] ⁺
	354	12	[(L-H)Pd] ⁺
5	748	100	[M] ⁺
	354	7	[(L-H)Pd] ⁺
6	848	100	[M] ⁺
	537	3	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	291	25	[Pd(PPh ₂)] ⁺
8	864	100	[M] ⁺
	537	4	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	18	[(L-H)Pd] ⁺
	291	19	[Pd(PPh ₂)] ⁺
9	878	100	[M] ⁺
	537	3	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	16	[(L-H)Pd] ⁺
	291	16	[Pd(PPh ₂)] ⁺
10	892	100	[M] ⁺
	537	4	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	20	[(L-H)Pd] ⁺
	291	22	[Pd(PPh ₂)] ⁺

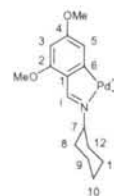


Tabla 2 (continuación). Datos de espectrometría de masas-FAB⁺ de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
11	898	9	[M] ⁺
	862	46	[M-HCl] ⁺
	431	4	[M-HCl] ²⁺
12	806	100	[MH-CF ₃ CO] ⁺
	537	4	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	26	[(L-H)Pd] ⁺
	291	35	[Pd(PPh ₂)] ⁺
13	970	5	[M] ⁺
	874	50	[MH-CF ₃ CO] ⁺
	537	5	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	51	[(L-H)Pd] ⁺
	291	57	[Pd(PPh ₂)] ⁺
14	900	100	[M] ⁺
	537	3	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	28	[(L-H)Pd] ⁺
	291	30	[Pd(PPh ₂)] ⁺
15	892	100	[M] ⁺
	878	11	[MH-Me] ⁺
	537	3	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	505	3	[(L-H)Pd(PPh ₂)- MeO] ⁺
	354	14	[(L-H)Pd] ⁺
	291	12	[Pd(PPh ₂)] ⁺
16	882	9	[M] ⁺
	846	100	[M-HCl] ⁺
	537	4	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	27	[(L-H)Pd] ⁺
	291	51	[Pd(PPh ₂)] ⁺
17	862	38	[M-HCl] ⁺
18	876	100	[M] ⁺
	354	17	[(L-H)Pd] ⁺
	291	16	[Pd(PPh ₂)] ⁺

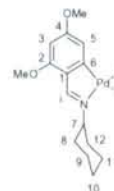


Tabla 2 (continuación). Datos de espectrometría de masas-FAB⁺ de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
19	890	100	[M] ⁺
	354	18	[(L-H)Pd] ⁺
	291	20	[Pd(PPh ₂)] ⁺
20	962	100	[M] ⁺
	354	45	[(L-H)Pd] ⁺
	291	44	[Pd(PPh ₂)] ⁺
21	806	100	[M] ⁺
	354	20	[(L-H)Pd] ⁺
22	908	100	[M] ⁺
	354	11	[(L-H)Pd] ⁺
23	875	100	[M] ⁺
	354	14	[(L-H)Pd] ⁺
	291	14	[Pd(PPh ₂)] ⁺
24	788	100	[M] ⁺
	354	11	[(L-H)Pd] ⁺
25	794	100	[M] ⁺
	354	12	[(L-H)Pd] ⁺
26	847	100	[M] ⁺
	354	21	[(L-H)Pd] ⁺
27	808	100	[M] ⁺
	354	23	[(L-H)Pd] ⁺
28	806	100	[M-MeO] ⁺
	537	3	[(L-H)Pd(PPh ₂)] ⁺
	354	20	[(L-H)Pd] ⁺
	291	31	[Pd(PPh ₂)] ⁺
29	354	18	[(L-H)Pd] ⁺
30	1729	19	[M(PF ₆)] ^{+(b)}
	792	19	[M] ²⁺

(a) M⁺, ión molecular (en el caso de compuestos neutros hace referencia a la molécula ionizada y en el caso de compuestos iónicos hace referencia al catión complejo); MH⁺, ión pseudomolecular; MeO, grupo metoxilo; Cy, grupo ciclohexilo; L, ligando; (L-H), ligando desprotonado.

(b) Par iónico formado por el catión M²⁺ y el contraión PF₆⁻.

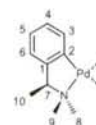


Tabla 3. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos derivados del ligando amina (S)-PhC(H)MeNMe₂.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
31	628	5	[M] ⁺
	569	4	[M-AcO] ⁺
	313	3	[M-AcO-(L-H)Pd] ⁺
	254	5	[(L-H)Pd] ⁺
32	547	1	[M-Cl] ⁺
	254	10	[(L-H)Pd] ⁺
33	1043	100	[M-Cl] ⁺
	895	23	[M-Cl-(L-H)] ⁺
	788	12	[M-Cl-(L-H)-Pd] ⁺
	751	12	[M-2Cl-(L-H)-Pd] ⁺
	291	58	[M-Cl-(L-H)Pd-PP] ⁺
	254	23	[(L-H)Pd] ⁺
34	650	100	[M] ⁺
	502	15	[Pd(PP)] ⁺
35	650	100	[M] ⁺
	502	31	[Pd(PP)] ⁺
36	750	81	[M] ⁺
37	682	100	[M] ⁺
	533	27	[Pd(PP)] ⁺
38	766	100	[M] ⁺

(a) M⁺ ión molecular (en el caso de compuestos neutros hace referencia a la molécula ionizada y en el caso de compuestos iónicos hace referencia al catión complejo); L, ligando; (L-H), ligando desprotonado; PP, ligando difosfina.

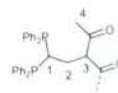
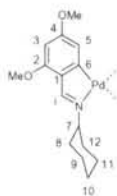


Tabla 4. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos **39** y **41**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
39	750	100	[M] ⁺
41	750	100	[M] ⁺

(a) M⁺, catión complejo; MH⁺, ión pseudomolecular.

Tabla 5. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de las difosfinas **40**, **42** y **43**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
40	497	38	[MH] ⁺
	453	35	[M-MeCO] ⁺
42	513	23	[MH] ⁺
	470	20	[M-MeCO] ⁺
43	549	25	[MH] ⁺
	505	20	[M-MeCO] ⁺

(a) M⁺, ión molecular; MH⁺, ión pseudomolecular.

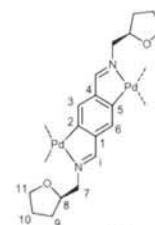


Tabla 6. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los derivados del ligando **44**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
44	301	100	[MH] ⁺
45	512	5	[(L-2H)Pd ₂] ⁺
	405	14	[(L-2H)Pd] ⁺
47	1303	1	[M] ⁺
	907	2	[M-PP] ⁺
	801	2	[M-PP-Pd] ⁺
	652	8	[M] ²⁺
48	1504	2	[M] ⁺
	901	3	[M-PP-Pd] ⁺
	752	7	[M] ²⁺
49	1537	2	[M] ⁺
	917	3	[M-PP-Pd] ⁺
	767	6	[M] ²⁺
50	1626	2	[M] ⁺
	961	3	[M-PP-Pd] ⁺
	813	6	[M] ²⁺
51	1367	2	[M] ⁺
	833	3	[M-PP-Pd] ⁺
	683	11	[M] ²⁺

(a) M⁺, ión molecular (en el caso de compuestos neutros, hace referencia al ión molecular y en el caso de compuestos iónicos al catión complejo); MH⁺, ión pseudomolecular; L, ligando; (L-2H), ligando doblemente desprotonado; PP, ligando difosfina.



Tabla 7. Datos de espectrometría de masas-FAB⁺ de los derivados del ligando **52**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
52	301	100	[MH] ⁺
53	405	100	[(L-2H)Pd] ⁺
55	801	12	[M-PP-Pd] ⁺
	502	10	[Pd(PP)] ⁺
56	901	12	[M-PP-Pd] ⁺
	602	12	[Pd(PP)] ⁺
57	833	19	[M-PP-Pd] ⁺
58	1279	0,5	[M] ⁺
	790	1	[M-PP-Pd] ⁺
	640	7	[M] ²⁺
	491	3	[Pd(PP)] ⁺
59	1411	2	[M(ClO ₄)] ^{+(b)}
	1310	2	[M] ⁺
	1010	3	[M(ClO ₄)-PP] ⁺
	908	3	[M-PP] ⁺
	804	6	[M-PP-Pd] ⁺
	654	11	[M] ²⁺
	505	15	[Pd(PP)] ⁺
60	1278	10	[M] ⁺
	994	100	[M(ClO ₄)-PP] ⁺
	789	35	[M-PP-Pd] ⁺
	639	17	[M] ²⁺
	490	37	[Pd(PP)] ⁺
61	1307	3	[M] ⁺
	1009	14	[M(ClO ₄)-PP] ⁺
	803	10	[M-PP-Pd] ⁺
	504	12	[Pd(PP)] ⁺

(a) M⁺, ión molecular (en el caso de compuestos neutros, hace referencia al ión molecular y en el caso de compuestos iónicos al catión complejo); MH⁺, ión pseudomolecular; L, ligando; (L-2H), ligando doblemente desprotonado; PP, ligando difosfina.

(b) Par iónico formado por el catión M²⁺ y el contraión ClO₄⁻.

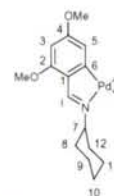


Tabla 8. Datos de espectrometría de masas-FAB+ de los compuestos **62-68**.^(a)

Compuesto	m/z	Intensidad (% respecto al pico base)	Fragmento asignado
62	747	100	[M] ⁺
	502	9	[Pd(PP)] ⁺
63	747	100	[M] ⁺
64	747	100	[M] ⁺
65	776	100	[M] ⁺
	530	11	[Pd(PP)] ⁺
	354	51	[(L-H)Pd] ⁺
66	1165	7	[M-Cl] ⁺
	776	100	[M-2Cl-(L-H)-Pd] ⁺
	530	28	[Pd(PP)]
67	736	100	[M] ⁺
68	737	100	[M] ⁺

(a) M⁺ ión molecular (en el caso de compuestos neutros, hace referencia al ión molecular y en el caso de compuestos iónicos al catión complejo); L, ligando; (L-H), ligando desprotonado; PP, ligando fosfina.

Tabla 9. Datos de IR de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	Otras
1		1608f	
2		1585f	1582m, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1410m, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
3		1579f	
4		1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
5		1575f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
6	1705f, 1725f	1578f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
8	1720f, 1741f	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
9	1720f, 1740f	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
10	1720f, 1740f	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
11	1729f	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
12	1720f	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
13	1740f	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
14	1720f	1576f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
15	1730a,m	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
16	1705f	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
17	1730f,1704f	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
18	1759f, 1714f	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
19	1742f, 1724f	1578f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
20	1742f	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
21	1710m	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
22	1743f, 1730f	1577f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
23	1713f	1576f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
24		1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
25		1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
26		1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
27		1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
28	1715m	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
29	1718m	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
30		1578f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$

(a) ν_{as} , vibración de tensión simétrica; ν_{s} , vibración de tensión simétrica; números de onda en cm^{-1} ; f, fuerte; m, media; a, ancha.

Tabla 10. Datos de IR de los compuestos derivados del ligando (S)-PhC(H)MeNMe₂.^(a)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Otras
31		1589f, 1571f, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1413f, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
34		830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
35		1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
36	1702f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
37		830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
38	1736f, 1718f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$

(a) ν_{as} , vibración de tensión simétrica; ν_{s} , vibración de tensión simétrica; números de onda en cm^{-1} ; Números de onda en cm^{-1} ; f, fuerte; a, ancha.

Tabla 11. Datos de IR de los compuestos derivados del derivados de los ligandos **44** y **52**.^(a)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Otras
44		1645f	
45		1610f	1560m, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1420m, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
46		1620m	
47		1609m	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
48	1718f, 1701f	1611m	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
49	1737f, 1714f	1613m	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
50	1728f	1616f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
51		1611f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
52		1645f	
53		1610f	1580m, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1430m, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
54		1610f	
55		1616f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
56	1718f, 1700f	1618f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
57		1615f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
58		1615f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$ 3150m, $\nu(\text{N-H})$
59		1616f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
60		1618f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
61		1617f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$

(a) ν_{as} , vibración de tensión simétrica; ν_{s} , vibración de tensión simétrica; números de onda en cm^{-1} ; f, fuerte; m, media; a, ancha.

Tabla 12. Datos de IR de los compuestos **62-68**.^(a)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Otras
62	1575f	
63	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
64	1579f	1060-1110a,f; $\nu(\text{ClO}_4)$
65	1577f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
66	1581f	
67	1579f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$
68	1575f	830-870a,f; $\nu(\text{PF}_6)$ 3312m, $\nu(\text{N-H})$

(a) Números de onda en cm^{-1} ; f, fuerte; a, ancha.

Tabla 13. Asignación de las bandas de tensión de los ligandos acetato puente y cálculo de las diferencias entre ambas bandas.^(a)

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$[\nu_{\text{as}}(\text{COO})-\nu_{\text{s}}(\text{COO})]$
2	1582m	1410m	172
31	1589f	1413f	176
45	1560m	1420m	140
53	1580m	1430m	150

(a) ν_{as} , vibración de tensión simétrica; ν_{s} , vibración de tensión simétrica; números de onda en cm^{-1} ; f, fuerte; m, media.

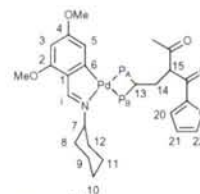


Tabla 14. Datos de RMN de ^1H de los compuestos derivados del ligando **1^(a)**.

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(\text{PCHP})$	$\delta(2\text{-OMe})$	$\delta(4\text{-OMe})$	Otras
1	8,64s	6,41d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	6,49dd $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)=8,3$	-	3,82s 3,81s		$\delta(\text{H}_6)=7,89\text{d}$
2	7,57s	6,00d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$	6,20d	-	3,79s 3,74s		$\delta(\text{CH}_3\text{COO})=2,12\text{s}$
3	8,00s	6,06d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	6,58d	-	3,82s 3,76s		-
4	8,45d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,11d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,94m $^4J(\text{H}_5\text{P}_B)=9,3$ $^4J(\text{H}_5\text{P}_A)=7,3$	-	3,81s	3,25s	$\delta(\text{C}=\text{CH}_2)=6,36\text{m}$
5	8,45d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,10d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,94m $^4J(\text{H}_5\text{P}_B)=9,3$ $^4J(\text{H}_5\text{P}_A)=7,3$	-	3,81s	3,25s	$\delta(\text{C}=\text{CH}_2)=6,35\text{m}$
6	8,43d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,04d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,67m $^4J(\text{H}_5\text{P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H}_5\text{P}_A)=7,8$	4,60m	3,78s	3,14s	$\delta(\text{H}_{15})=3,94\text{t}$ $^3J(\text{H}_{15}\text{H}_{14})=6,8$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,94\text{s}; 1,85\text{s}$
7	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,07d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,66m $^4J(\text{H}_5\text{P}_B)=10,3$ $^4J(\text{H}_5\text{P}_A)=8,3$	4,80m	3,79s	3,23s	$\delta(\text{COOCH}_2)=4,12\text{a}$ $\delta(\text{H}_{15})=3,01\text{t}$ $^3J(\text{H}_{15}\text{H}_{14})=7,3$ $\delta(\text{COCH}_2\text{CH}_3)=1,17\text{a}$
8	8,43d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,06d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,0$	5,69m 5,64m	4,69m	3,79s	3,20s 3,18s	$\delta(\text{COOCH}_3)=3,67\text{s}; 3,62\text{s}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,97\text{s}; 1,80\text{s}$
9	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,8$	6,06d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,5$	5,68m 5,64m	4,70m	3,79s	3,21s 3,18s	$\delta(\text{COOCH}_2)=4,13\text{m}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,95\text{s}; 1,81\text{s}$ $\delta(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)=1,20\text{t}; 1,18\text{t}$ $^3J(\text{H}_{\text{CH}_2}\text{H}_{\text{CH}_3})=7,3$
10	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,8$	6,06d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,0$	5,67m 5,63m	4,70m	3,79s	3,21s 3,18s	$\delta(\text{COOCH}_2)=4,12\text{m}$ $\delta(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)=1,19\text{t}; 1,17\text{t}$ $^3J(\text{H}_{\text{CH}_2}\text{H}_{\text{CH}_3})=7,3$ $\delta(\text{COCH}_2\text{CH}_3)=0,89\text{t}; 0,85\text{t}$ $^3J(\text{H}_{\text{CH}_2}\text{H}_{\text{CH}_3})=7,3$

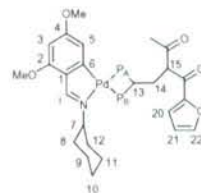


Tabla 14 (continuación). Datos de RMN de ^1H de los compuestos derivados del ligando **1**^(a).

	$\delta(\text{Hi})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{PCHP})$	$\delta(2\text{-OMe})$	$\delta(4\text{-OMe})$	Otras
11	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,04d $^4J(\text{H3H5})=1,5$	5,67m 5,63m	4,65m	3,78s	3,18s 3,14s	$\delta(\text{COOCH}_3)=3,67\text{s}; 3,63\text{s}$
12	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,05d $^4J(\text{H3H5})=2,0$	5,70m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,8$	4,96m	3,78s	3,17s	$\delta(\text{H15})=2,45\text{t}$ $^3J(\text{H15H14})=6,3$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,74\text{s}$
13	8,43d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,04d $^4J(\text{H3H5})=2,0$	5,71m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,8$	5,17m	3,78s	3,14s	$\delta(\text{H15})=2,96\text{t}$ $^3J(\text{H15H14})=6,4$ $\delta(\text{H21})=7,02\text{dd}$ $^3J(\text{H20H21})=4,8$ $^3J(\text{H21H22})=3,9$
14	8,41d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,05d 6,03d $^4J(\text{H3H5})=2,0$	5,67m 5,60m	4,80m	3,77s 3,76s	3,16s 3,11s	$\delta(\text{H20})=7,20\text{d}; 7,17\text{d}$ $^3J(\text{H20H21})=3,4$ $\delta(\text{H21})=6,55\text{dd}; 6,52\text{dd}$ $^3J(\text{H21H22})=1,5$ $\delta(\text{COCH}_3)=2,01\text{s}; 1,90\text{s}$
15	8,41d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,04d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$	5,69m 5,65m	4,56m	3,78s	3,20s 3,19s	$\delta(\text{COOCH}_2)=3,72\text{m}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,78\text{s}; 1,76\text{s}$ $\delta(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)=1,08\text{m}$
16	8,39d $^4J(\text{PHi})=8,8$	6,03d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,65m $^4J(\text{H5P}_B)=9,2$ $^4J(\text{H5P}_A)=6,8$	-	3,77s	3,14s	$\delta(\text{CH}_2\text{CCI})=2,3\text{m}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,97\text{s}; 1,80\text{s}$
17	8,38d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,02d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,60m 5,56m	-	3,75s	3,20s	$\delta(\text{COOCH}_3)=3,44\text{s}; 3,40\text{s}$ $\delta(\text{COCH}_3)=2,12\text{s}; 2,05\text{s}$
18	8,46d $^4J(\text{PHi})=8,0$ 8,44d $^4J(\text{PHi})=8,2$	6,05d $^4J(\text{H3H5})=2,4$ 6,03d $^4J(\text{H3H5})=1,9$	5,70m 5,62m	4,66m	3,79s	3,10s	$\delta(\text{CH}_2\text{O})=4,15\text{m}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,90\text{s}$
19	8,43d $^4J(\text{PHi})=5,4$	6,05d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$ 6,03d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,70m 5,62m	4,97m	3,78s	3,16s	$\delta(\text{COOCH}_3)=3,37\text{s}; 3,29\text{s}$
20	8,42d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,05a	5,68m 5,64m	4,73m	3,78s 3,72s	3,22s 3,17s	$\delta(\text{COOCH}_3)=3,42\text{s}; 3,40\text{s}$

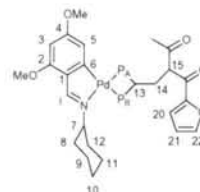


Tabla 14 (continuación). Datos de RMN de ^1H de los compuestos derivados del ligando **1**^(a).

	$\delta(\text{Hi})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{PCHP})$	$\delta(2\text{-OMe})$	$\delta(4\text{-OMe})$	Otras
21	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,05d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,71m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,8$	4,99m	3,78s	3,17s	$\delta(\text{H15})=2,46\text{t}$ $^3J(\text{H15H14})=6,3$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,75\text{s}$
22	8,43d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,08d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,66m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,8$	4,82m	3,79s	3,24s	$\delta(\text{COOCH}_2)=4,11\text{m}$ $\delta(\text{H15})=3,02\text{t}$ $^3J(\text{H14H15})=7,3$ $\delta(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)=1,19\text{t}; 1,17\text{t}$ $^3J(\text{HCH}_2\text{HCH}_3)=7,2$
23	8,44d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,03d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,63m	4,46m	3,78 s	3,09s	$\delta(\text{COCH}_3)=1,61\text{s}; 1,58\text{s}$
24	8,48d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,08d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,79m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,8$	4,72m	3,81s	3,20s	$\delta(\text{CH}_2\text{O})=3,4\text{m}$ $\delta(\text{OCH}_3)=2,95\text{s}$
25	8,48d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,08d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,78m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,8$	4,71m	3,81s	3,20s	$\delta(\text{CH}_2\text{O})=3,4\text{m}$ $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=0,87\text{t}$ $^3J(\text{HCH}_2\text{HCH}_3)=7,3$ $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=3,05\text{q}$
26	8,45d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,02d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$	5,71m	4,51m	3,78s	3,16s	-
27	8,45d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,03d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,70m	5,09m	3,78s	3,18s	$\delta(\text{NCH}_3)=3,52\text{s}$
28	8,43d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,05d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,71m $^4J(\text{H5P}_B)=9,8$ $^4J(\text{H5P}_A)=7,3$	4,97m	3,78s	3,17s	$\delta(\text{CCH}_3)=1,75\text{s}$ $\delta(\text{CH}_2\text{NH})=2,46\text{t}$ $^3J(\text{PH})=6,3$
29	8,43d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,05a	5,71m	4,97m	3,78s	3,17s	$\delta(\text{CCH}_3)=1,75\text{s}$ $\delta(\text{CH}_2\text{NH})=2,46\text{m}$
30^(b)	8,48d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,20d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,55m	4,97m	3,76s	3,22s	

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; q, cuatriplete; m, multiplete; a, señal ancha.

(b) Espectro adquirido en DMSO-d_6 .

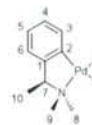


Tabla 15. Datos de RMN de ^1H de los compuestos derivados del ligando amina (S)-tmba.^(a)

	$\delta(\text{H4-H6})$	$\delta(\text{H3})$	$\delta(\text{H7})$	$\delta(\text{H8, H9})$	$\delta(\text{H10})$	Otras
(S)-tmba ^(b)	7,30m		3,35q	2,20s	1,37d $^3J(\text{H7H10})=6,8$	
31	6,95m	6,63d $^3J(\text{H3H4})=7,3$	3,65q	2,61s 2,15s	1,06d $^3J(\text{H7H10})=6,8$	$\delta(\text{CH}_3\text{COO})=2,06\text{s}$
32	6,90m	7,21m	3,88m	2,94s; 2,92s 2,68s; 2,65s	1,59d $^3J(\text{H7H10})=6,8$	
33	o	o	3,73m	2,74d $^4J(\text{H8P1})=1,96$ 2,70d $^4J(\text{H9P1})=2,92$	1,77d $^3J(\text{H7H10})=6,3$	$\delta(\text{CMe}_2)=1,12\text{s}$ $\delta(\text{OCH})=4,54\text{m}$ $\delta(\text{CH}_2\text{P})=3,01\text{m}; 2,40\text{m}$
34	7,10m 6,8m		3,99m	2,99d $^4J(\text{HP}_A)=1,9$ 2,81t $^4J(\text{HP}_A)=3,4$ $^4J(\text{HP}_B)=3,4$	1,71d $^3J(\text{H7H10})=6,3$	$\delta(\text{=CH}_2)=6,28\text{m}$
35	7,10m 6,8m		3,99m	3,00d $^4J(\text{HP}_A)=1,9$ 2,83t $^4J(\text{HP}_A)=3,4$ $^4J(\text{HP}_B)=3,4$	1,72d $^3J(\text{H7H10})=6,4$	$\delta(\text{=CH}_2)=6,30\text{m}$
36	7,05m 6,55m		3,93m	2,99s; 2,76s 2,73m; 2,56m	1,73d $^3J(\text{H7H10})=6,3$ 1,61d $^3J(\text{H7H10})=6,3$	$\delta(\text{PCH})=4,61\text{m}$ $\delta(\text{CHCO})=3,71\text{m}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,94\text{s}; 1,85\text{s}$
37	7,10m 6,60m		3,90m	3,03s; 2,82s 2,79m; 2,63m	1,76d $^3J(\text{H7H10})=6,3$ 1,63d $^3J(\text{H7H10})=6,3$	$\delta(\text{PCH})=4,62\text{m}$ $\delta(\text{OCH}_3)=2,94\text{s}; 2,90\text{s}$ $\delta(\text{CH}_2\text{O})=3,25\text{m}$
38	7,04m 6,55m		4,01m	3,02s; 2,77s 2,74m; 2,58m	1,73d $^3J(\text{H7H10})=6,3$ 1,62m	$\delta(\text{PCH})=4,66\text{m}$ $\delta(\text{COOCH}_3)=3,66\text{s}; 3,64\text{s}$ $\delta(\text{CHCO})=3,30\text{m}$ $\delta(\text{CH}_2)=2,15\text{m}$ $\delta(\text{COCH}_3)=1,97\text{s}; 1,85\text{s}$

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; q, cuatriplete; m, multiplete; a, señal ancha; o, ocluida.

(b) Aunque el ligando (S)-PhC(H)MeNMe₂ es un compuesto que se obtuvo de fuentes comerciales, se incluyen sus datos de RMN a efectos de poder comparar los datos de sus derivados con los del ligando libre.

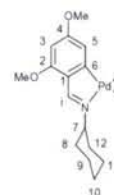


Tabla 16. Datos de RMN de ^1H de los compuestos **39** y **41**.^(a)

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(2\text{-OMe})$	$\delta(4\text{-OMe})$	Otras
39	8,56d $^4J(\text{PH}_i)=8,8$	6,05d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,84m	3,78s	3,10s	$\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P})=2,53\text{m}$
41	8,56d $^4J(\text{PH}_i)=8,8$	6,05d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,5$	5,84m	3,78s	3,10s	$\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P})=2,48\text{m}$

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; m, multiplete.

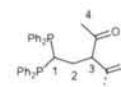


Tabla 17. Datos de RMN de ^1H de las difosfinas **40**, **42** y **43**.^(a)

	$\delta(\text{H}_1)$	$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_4)$
40	3,56m	3,21t $^2J(\text{PH}_1)=6,7$	1,74s
42	3,58m	o	1,81s
43	4,16m	3,35t $^2J(\text{PH}_1)=6,8$	1,75s

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; t, triplete; m, multiplete; o, ocluida.

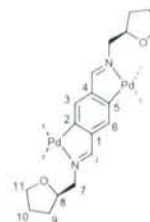


Tabla 18. Datos de RMN de ^1H de los compuestos derivados del ligando **44**.^(a)

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_7)$	$\delta(\text{H}_{11})$	$\delta(\text{H}_8)$	$\delta(\text{H}_9, \text{H}_{10})$	Otras
44 ^(b)	8,32s	7,77s	3,73m	o	4,23m	1,90m	
45	7,69s 7,67s	6,49s 6,47s	3,25m 3,70o	3,73m	4,28m	2,00m	$\delta(\text{CH}_3\text{COO}) = 2,19\text{s}; 2,01\text{s}$
47	7,78d	6,77m $^4J(\text{H}_{5\text{P}_\text{B}}) = 10,6$ $^4J(\text{H}_{5\text{P}_\text{A}}) = 7,3$	3,56m			1,40m	$\delta(=\text{CH}_2) = 6,20\text{m}$
48	o	6,45m	3,60m			o	$\delta(\text{PCHP}) = 4,66\text{m}$
49	o	6,46m	3,55m			o	$\delta(\text{PCHP}) = 4,70\text{m}$ $\delta(\text{COOCH}_3) = 3,67\text{s}$
50	o	6,40a	3,40a			o	$\delta(\text{PCHP}) = 4,80\text{m}$
51	o	6,64m	3,46m			o	$\delta(\text{PCHP}) = 4,72\text{m}$ $\delta(\text{OCH}_3) = 2,96\text{s}$

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; m, multiplete; a, señal ancha; o, ocluida.

(b) $\delta(\text{H}_3) = \delta(\text{H}_2) = \delta(\text{H}_5) = \delta(\text{H}_6)$



Tabla 19. Datos de RMN de ^1H de los compuestos derivados del ligando **52**.^(a)

	$\delta(\text{H1})$	$\delta(\text{H2})$	$\delta(\text{H5})$	$\delta(\text{H7})$	$\delta(\text{H11})$	$\delta(\text{H8})$	$\delta(\text{H9,H10})$	Otras
52	8,31s	8,05s	7,41t $^3J(\text{H5H4})=7,3$	3,70m		4,20p $^3J(\text{H7H8})=6,8$ $^3J(\text{H8H9})=6,8$	1,90m	$\delta(\text{H4})=7,79\text{d}$
53	7,60s 7,56s	6,70s 6,63s		3,20m	3,75m	4,27m	1,99m	$\delta(\text{CH}_3\text{COO})=2,23\text{s};$ 1,99 s
55	8,43d $^4J(\text{PHi})=7,8$	7,95t $^5J(\text{PH2})=3,4$	o	3,73m			1,15m	$\delta(\text{=CH}_2)=5,89\text{m}$
56	8,37d $^4J(\text{PHi})=7,8$	o	o	3,49m		3,98m	1,21m	$\delta(\text{COCH}_3)=1,62\text{s}$
57	8,55d $^4J(\text{PHi})=7,4$	8,1m	o	3,60m			o	$\delta(\text{OCH}_3)=2,81\text{s}, 2,77\text{s};$ 2,75s; 2,71s
58	8,54d $^4J(\text{PHi})=7,8$	o	6,52s	3,65m			1,24m	
59	8,33d $^4J(\text{PHi})=8,3$	7,81t $^5J(\text{PH2})=2,9$	6,84m	3,50m			1,65m	$\delta(\text{NCH}_3)=2,31\text{t}$ $^3J(\text{PH})=9,3$
60	8,41d $^4J(\text{PHi})=6,8$	7,91t $^5J(\text{PH2})=2,9$	6,88m	3,70m			1,23m	
61	8,41d $^4J(\text{PHi})=7,3$	7,92m	o	3,60m				

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; t, triplete; p, quintuplete; m, multiplete; o, ocluida.

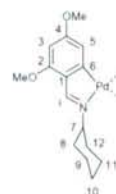


Tabla 20. Datos de RMN de ^1H de los compuestos **62-68**.^(a)

	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_3)$	$\delta(\text{H}_5)$	$\delta(2\text{-OMe})$	$\delta(4\text{-OMe})$	Otras
62	8,54d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,07m		3,78s	3,25s	
63	8,55d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,07d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,5$	6,04m	3,79s	3,29s	
64	8,55d $^4J(\text{PHi})=8,3$	o	6,05m	3,79s	3,27s	$\delta(-\text{CH}=\text{CH}-)=7,36\text{m}$
65	8,48d $^4J(\text{PHi})=7,3$	6,00d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$	5,77m	3,76s	3,04s	$\delta(=\text{CH}_2)=4,79\text{m}$ $\delta(\text{PCH}_2)=3,11\text{m}$
66	8,34d $^4J(\text{PHi})=8,3$	5,91d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$	5,62dd $^4J(\text{PH})=13,7$	3,72s	2,91s	$\delta(=\text{CH}_2)=5,40\text{t}$ $^4J(\text{PH})=4,4$ $\delta(\text{PCH}_2)=3,33\text{d}$ $^2J(\text{PH})=13,7$
67	8,44d $^4J(\text{PHi})=7,8$	6,07d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=2,0$	5,83m	3,80s	3,21s	$\delta(\text{PCH}_2\text{P})=4,28\text{dd}$ $^2J(\text{P}_\text{B}\text{H})=11,2$ $^2J(\text{P}_\text{A}\text{H})=8,3$
68	8,44d $^4J(\text{PHi})=8,3$	6,06d $^4J(\text{H}_3\text{H}_5)=1,9$	6,01m	3,78s	3,40s	

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; m, multiplete; o, ocluida.

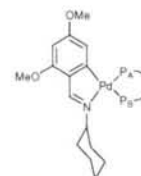


Tabla 21. Datos de RMN de ^{31}P de los compuestos derivados del ligando **1**^(a).

Compuesto	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$	$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
4	12,7d;	-4,0d	16,9
5	12,6d	-4,3d	16,1
6	12,4d	-8,7d	55,1
7	11,2d	-9,3d	53,4
8	12,4d	-8,0d	54,2
	11,7d	-9,3d	54,2
9	11,9d	-7,9d	53,4
	11,8d	-9,0d	54,2
10	11,9d	-8,1d	54,3
	11,7d	-9,5d	55,1
11	12,9d	-7,3d	54,3
	12,4d	-8,9d	55,9
12	11,4d	-8,9d	53,4
13	12,2d	-7,7d	52,6
14	13,4d	-6,7d	53,4
	12,8d	-7,6d	54,2
15	16,1d	-4,3d	61,0
	15,5d	-4,6d	61,9
16	31,3d	15,8d	28,8
17	28,4d	12,6d	30,5
	27,5d	11,0d	30,5
18	13,6 d	-8,8d	62,8
	11,0 d	-11,3d	62,7
19	14,8d	-8,2d	60,2
	13,5d	-5,5d	61,0
20	12,3d	-7,7d	54,2
		-9,7d	54,2
21	11,4d	-9,2d	53,4
22	11,1d	-9,3d	53,4
23	12,4d	-10,0d	64,4
24	5,3d	-20,5d	56,8
25	5,1d	-20,7d	56,8
26	12,0d	-13,9d	42,4
27	8,7d	-14,3d	51,0
28	11,4d	-8,9d	53,4
29	11,4d	-8,9d	54,3
30	11,1d	-12,1d	53,4

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.



Tabla 22. Datos de RMN de ^{31}P de los compuestos derivados del ligando amina (S)-PhC(H)MeNMe $_2^{(a)}$.

Compuesto	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$	$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
33	34,3s	-	
34	14,2d	-3,6d	24,6
35	14,0d	-3,9d	25,4
36	15,5d	-5,7d	47,5
	14,4d	-7,8d	48,3
37	9,3d	-17,1d	47,5
	8,7d	-19,4d	48,3
38	15,0d	-5,3d	46,6
	14,6d	-5,8d	46,6
	14,3d	-6,9d	47,5
	14,2d	-7,9d	46,6

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

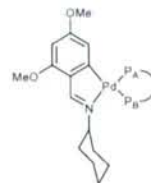


Tabla 23. Datos de RMN de ^{31}P de los compuestos **39** y **41**. $^{(a)}$

Compuesto	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$	$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
39	60,6d	44,9d	26,3
41	60,6d	44,9d	26,3

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

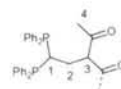


Tabla 24. Datos de RMN de ^{31}P de las difosfinas **40**, **42** y **43**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{P}_A)$
40	-5,7s
42	-5,4s -6,0s
43	-5,5s

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete.

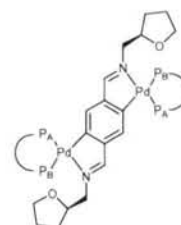


Tabla 25. Datos de RMN de ^{31}P de los compuestos derivados del ligando **44**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	$^z J(\text{P}_A\text{P}_B)$
47	12,2d	-4,3d	12,7
48	12,2d	-8,4d	59,3
	12,0d	-8,6d	58,5
	11,2d	-9,6d	58,5
	10,8d	-9,9d	57,6
49	10,5m	-8,5m	
50	10,0m	-9,0m	
51	4,6d	-20,4d	59,3
	4,6d	-20,6d	59,3
	4,5d	-21,5d	60,2
	4,3d	-21,6d	60,2

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

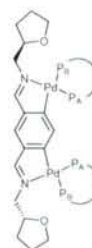


Tabla 26. Datos de RMN de ^{31}P de los compuestos derivados del ligando **52**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$	$^z J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
55	7,4d	-7,5d	9,3
	7,3d	-7,6d	9,3
56	8,9d	-13,7d	57,6
	7,4d	-15,3d	61,0
	7,2d	-15,5d	61,0
	5,8d	-18,6d	66,1
57	2,5d	-24,4d	61,9
	2,1d	-25,0d	61,0
	1,0d	-26,2d	62,7
	0,8d	-27,5d	61,0
58	41,8d	27,5d	65,3
59	57,5d	46,9d	57,6
60	56,3d	-11,3d	17,8
	29,1d	-35,2d	65,3
61	4,1m	-19,0m	

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); d, doblete.

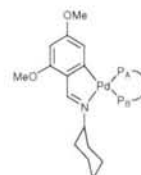


Tabla 27. Datos de RMN de ^{31}P de los compuestos **62-68**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$	$^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$
62	61,5d	52,3d	9,33
63	61,4d	52,3d	10,2
64	61,5d	52,3d	11,0
65	29,4d	5,6d	55,9
66	31,5s	-	
67	-8,0d	-30,3d	61,0
68	44,9d	33,9d	66,1

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete.



Tabla 28. Datos de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{C}_i)$	$\delta(\text{C}_4)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{C}_6)$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_5)$	$\delta(\text{C}_3)$	$\delta(\text{C}_7)$	$\delta(2\text{-MeO}, 4\text{-MeO})$	$\delta(\text{C}_8, \text{C}_{12})$	$\delta(\text{C}_9, \text{C}_{10}, \text{C}_{11})$	Otras
1	154,1	162,7 159,8		128,4	118,3	105,2 97,9		70,2	55,4 55,3	34,6	25,7 25,0	
2	163,7	159,1 157,9		160,9	127,9	108,9	93,4	64,2	55,2 55,1	34,7 30,4	26,0 25,8 25,3	$\delta(\text{COO})=180,5$ $\delta(\text{CH}_3\text{COO})=24,4$

Compuesto	$\delta(\text{COCH}_3)$	$\delta(\text{C}_i)$	$\delta(\text{C}_6)$	$\delta(\text{C}_4)$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_5)$	$\delta(\text{C}_3)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_5)$	$\delta(\text{C}_3)$
4	-	170,9t $^3J(\text{PC})=3,5$			165,0dd $^2J(\text{P}_\text{B}\text{C}_6)=122,8$ $^2J(\text{P}_\text{A}\text{C}_6)=5,0$	163,7dd $^4J(\text{P}_\text{B}\text{C}_4)=13,5$ $^4J(\text{P}_\text{A}\text{C}_4)=8,5$		160,3d $^4J(\text{PC}_2)=10,6$	128,6d $^3J(\text{PC}_1)=2,1$	115,7dd $^3J(\text{P}_\text{B}\text{C}_3)=14,2$ $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}_3)=2,8$	95,7s
6	203,3s 203,1s	171,0t $^3J(\text{PC})=3,5$			166,1dd $^2J(\text{P}_\text{B}\text{C}_6)=125,6$ $^2J(\text{P}_\text{A}\text{C}_6)=8,5$	163,7dd $^4J(\text{P}_\text{B}\text{C}_4)=13,5$ $^4J(\text{P}_\text{A}\text{C}_4)=8,5$		160,1d $^4J(\text{PC}_2)=10,6$	128,6d $^3J(\text{PC}_1)=2,0$	114,3dd $^3J(\text{P}_\text{B}\text{C}_3)=13,5$ $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}_3)=3,5$	95,9s
14	201,6s	170,8d $^3J(\text{PC})=5,7$			o	164,0m		160,0d $^4J(\text{PC}_2)=10,6$	128,5s	114,2a	96,0s
16	200,6d $^4J(\text{PC})=3,5$ 200,3d $^4J(\text{PC})=2,8$	171,4t $^3J(\text{PC})=5,0$			168,5dd $^2J(\text{P}_\text{B}\text{C}_6)=124,2$ $^2J(\text{P}_\text{A}\text{C}_6)=8,5$	163,6dd $^4J(\text{P}_\text{B}\text{C}_4)=13,5$ $^4J(\text{P}_\text{A}\text{C}_4)=8,5$		160,0d $^4J(\text{PC}_2)=10,0$	129,0s	114,4dd $^3J(\text{P}_\text{B}\text{C}_3)=10,6$ $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}_3)=3,5$	95,8s
17	199,0s 198,8s	171,5m			169,0m	163,8m		160,0d $^4J(\text{PC}_2)=9,9$	o	114,2dd $^3J(\text{P}_\text{B}\text{C}_3)=11,2$ $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}_3)=4,2$	95,7s

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; dd, doblete, t, triplete, a, señal ancha.

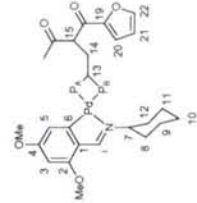


Tabla 28 (continuación). Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{C7})$	$\delta(\text{C15})$	$\delta(2\text{-MeO}, 4\text{-MeO})$	$\delta(\text{C13})$	$\delta(\text{C8}, \text{C12})$	$\delta(\text{COCH}_3)$	$\delta(\text{C14})$	$\delta(\text{C9}, \text{C10}, \text{C11})$
4	70,0d $^3J(\text{PC}_7)=4,3$		55,6s 55,2s	146,6dd $^1J(\text{P}_5\text{C}_{13})=30,2$ $^1J(\text{P}_4\text{C}_{13})=20,6$	33,8s	-	138,1t $^2J(\text{PC}_{14})=5,7$	24,9s 24,5s
6	69,1d $^3J(\text{PC}_7)=4,3$	64,1t $^3J(\text{PC}_{15})=4,3$	55,5s 55,1s	50,7dd $^1J(\text{P}_5\text{C}_{13})=22,7$ $^1J(\text{P}_4\text{C}_{13})=16,3$	33,8s 33,3s	29,7s 29,6s	26,9t $^2J(\text{PC}_{14})=4,9$	25,0s 24,9s 24,6s
14^(b)	69,2s	59,3s	55,5s 55,2s	49,0m	33,8s 33,2s	29,4s	27,3a	25,0s 24,8s 24,5s
16	67,7d $^3J(\text{PC}_7)=5,7$	57,6t $^3J(\text{PC}_{15})=2,8$	55,4s 54,9s	43,5dd $^1J(\text{P}_5\text{C}_{13})=17,8$ $^1J(\text{P}_4\text{C}_{13})=3,5$	33,9s 33,6s	30,2s 29,8s	26,5a	25,4s 25,2s 24,9s
17	67,7a	50,9s	55,4s 53,6s	44,2m	34,0s 33,9s 33,7s 33,4s	30,5s 29,9s	29,2a	25,4a 25,3a 24,8a

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, simplete; d, doblete; dd, doblete, t, triplete, a, señal ancha.

(b) $\delta(\text{C20})=120,7\text{s}$; $\delta(\text{C21})=113,5\text{s}$; $\delta(\text{C22})=148,5\text{s}$; $\delta(\text{C19})=151,0\text{s}$; $\delta(\text{CO}_{\text{met}})=182,3\text{s}$

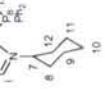


Tabla 28 (continuación). Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos derivados del ligando **1**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{C}_{\text{orto}})$	$\delta(\text{C}_{\text{para}})$	$\delta(\text{C}_{\text{meta}})$	$\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$
4	134,2d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=12,8$ 133,8d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$	132,9d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=3,0$ 132,3d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=3,0$	129,7d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=11,3$ 129,6d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=11,3$	125,3dd; $^1J(\text{P}_\text{B}\text{C}_{\text{ipso}})=31,2$; $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}_{\text{ipso}})=4,3$ 123,2dd; $^1J(\text{P}_\text{B}\text{C}_{\text{ipso}})=48,9$; $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}_{\text{ipso}})=4,9$
6	136,4d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=14,9$ 136,2d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=11,2$ 133,4d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=12,0$ 132,1d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=12,0$	133,4d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 133,1d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 132,8d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 131,9d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$	130,2d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=11,2$ 130,1d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=11,3$ 129,6d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=10,5$ 129,4d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=10,6$	123,0m
14	136,6d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=15,6$ 136,5d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=14,9$ 136,3d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=14,9$ 136,2d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=14,2$	132,6m	129,6m	0
16	136,4d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$ 135,4d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$ 134,9d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=14,9$ 134,7d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$	133,3d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=3,5$ 132,6d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 132,0d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 132,2d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,3$	129,6d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=12,0$ 129,4d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=12,0$ 129,1d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=12,0$ 128,8d; $^3J(\text{PC}_{\text{meta}})=12,0$	123,1m
17	136,7d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$ 136,4d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$ 135,5d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=12,8$ 135,2d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=12,6$ 134,4d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=12,0$ 134,2d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,5$ 134,1d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=14,2$ 134,0d; $^2J(\text{PC}_{\text{orto}})=13,8$	133,7d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 133,3d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=3,5$ 133,2d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 132,9d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,0$ 132,8d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,9$ 132,5d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,1$ 132,4d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,8$ 132,3d; $^4J(\text{PC}_{\text{para}})=2,1$	129,5m	123,3m

Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; dd, doblete; m, multiplete.

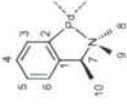


Tabla 29. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos derivados del ligando (S)-PhC(H)MeNMe₂. (a) (b)

	C1	C2	C3,C4,C5,C6	C7	C8,C9	C10	Otras
(S)-imba	144,1	126,8	128,1 127,5	66,0	43,2	20,2	
31	150,8s 145,8s		131,7s 125,1s 124,1s 121,9s	72,4s	47,9s 45,1s	10,4s	$\delta(\text{CH}_3\text{COO})=180,6\text{s}$ $\delta(\text{CH}_3\text{COO})=24,6\text{s}$
34	-	-	137,4a 129,8a 126,4a 124,0a	75,3s	52,6s 49,4s	22,9s	$\delta(\text{=CH}_2)=139,6\text{t}$ $^3J(\text{PC})=6,0$

(a) Espectro adquirido en CDCl₃ a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; t, triplete.

(b) Aunque el ligando (S)-PhC(H)MeNMe₂ es un compuesto que se obtuvo de fuentes comerciales, se incluyen aquí sus datos de RMN a efectos de poder comparar los datos de sus derivados con los del ligando libre.

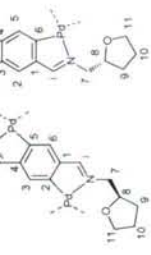


Tabla 30. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos derivados del ligando **44**.^(a)

	Ci	C1/C4	C2/C5	C3/C6	C7	C11	C8	C9	C10	Otras
44	161,9s	138,0s	128,3s		68,3s 66,0s		78,4s	29,3s 25,7s		
45	176,0s 174,6s	152,3s 152,1s	145,6s	130,4s 130,1s	68,8s 68,0s 630s 61,6s		77,1s	29,3s 28,3s 26,2s 25,5s		$\delta(\text{CH}_3\text{COO})=181,4\text{s}; 179,8\text{s}$ $\delta(\text{CH}_3\text{COO})=24,6\text{s}; 24,3\text{s}$

Tabla 31. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **52**.^(a)

	Ci	C1/C3	C4/C6	C2	C5	C7	C11	C8	C9	C10
52	161,9s	136,5s	130,0s	128,7s 128,4s		68,2s 65,8s		78,4s	29,3s 25,7s	

^(a) Espectro adquirido en CDCl_3 a menos que se indique lo contrario. Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete.

Tabla 32. Medidas de conductividad en disolución.^(a)

Compuesto	Conductividad específica $\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$	Concentración molar $\text{M} \cdot 10^3 / \text{mol dm}^{-3}$	Conductividad molar $\Lambda_{\text{M}} / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
4	164,3	1,01	163,0
16	161,0	1,01	159,4
24	138,2	0,97	142,5
28	122,5	0,98	125,0
29	125,6	0,98	128,2
30	279,0	1,01	276,2

(a) Disoluciones ca. 10^{-3} M en acetonitrilo, a 25°C

Tabla 33. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **2** y **4**.

	2	4
Fórmula Empírica	C ₃₄ H ₄₆ N ₂ O ₈ Pd ₂	C ₂₆ H ₃₆ Cl ₆ N ₂ O ₄ Pd ₂
Peso Fórmula	823,53	866,07
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Tetragonal	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P4 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14,723(10)\text{Å}$ $b = 14,723(10)\text{Å}$ $c = 34,144(3)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 9,271(10)\text{Å}$ $b = 15,013(10)\text{Å}$ $c = 24,166(15)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	7401,67(10)	3363,5(5)
Z	8	4
Densidad (calculada) / Mg/m ³	1,478	1,710
Coefficiente de Absorción / mm ⁻¹	1,020	1,579
$F(000)$	3360	1728
Tamaño del Cristal / mm	0,50 x 0,35 x 0,30	0,45 x 0,30 x 0,30
Rango θ para la Adquisición de Datos	1,51 a 28,30	1,60 a 28,29
Reflexiones Recogidas	55087	23975
Reflexiones Independientes	9199 ($R_{\text{int}} = 0,0814$)	8362 ($R_{\text{int}} = 0,0379$)
Max. y Min. Transmisión	1,0 y 0,586958	1,0 y 0,762337
Datos / Restricciones / Parámetros	9199 / 0 / 421	8362 / 0 / 363
Bonanza en el ajuste de F^2	1,097	0,944
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0548$, $wR_2 = 0,1035$	$R_1 = 0,0257$, $wR_2 = 0,0436$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0964$, $wR_2 = 0,1193$	$R_1 = 0,0357$, $wR_2 = 0,0453$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales / e.Å ⁻³	0,584 y -0,623	0,332 y -0,608

Tabla 34. Datos cristalográficos y parámetros de refino para los compuestos **10** y **26**.

	10	26
Fórmula Empírica	C ₄₈ H ₅₄ F ₆ N O ₅ P ₃ Pd	C ₄₇ H ₅₅ F ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pd
Peso Fórmula	1038,23	993,24
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	$a = 21,054(2) \text{ \AA}$ $b = 9,722(3) \text{ \AA}$ $c = 23,338(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,6610(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 12,659(2) \text{ \AA}$ $b = 11,206(10) \text{ \AA}$ $c = 33,168(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,765(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	4776,7(16)	4704,68(9)
Z	4	4
Densidad (calculada) / Mg/m ³	1,444	1,402
Coeficiente de Absorción / mm ⁻¹	0,558	0,559
F(000)	2136	2048
Tamaño del Cristal / mm	0,40 x 0,40 x 0,20	0,40 x 0,25 x 0,20
Rango θ para la Adquisición de Datos	0,97 a 25,00	1,23 a 25,00
Reflexiones Recogidas	24121	24607
Reflexiones Independientes	8401 ($R_{\text{int}} = 0,0670$)	8254 ($R_{\text{int}} = 0,0728$)
Max. y Min. Transmisión	1,0 y 0,592492	1,0 y 0,715907
Datos / Restricciones / Parámetros	8401 / 11 / 614	8254 / 36 / 605
Bonanza en el ajuste de F^2	0,868	1,073
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0551$, $wR_2 = 0,1417$	$R_1 = 0,0706$, $wR_2 = 0,1563$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,1069$, $wR_2 = 0,1854$	$R_1 = 0,1287$, $wR_2 = 0,1850$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales / e.Å ⁻³	0,855 y -0,558	0,687 y -0,401

Tabla 35. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **31** y **36**.

	31	36
Fórmula Empírica	C ₄₁ H ₄₂ F ₆ N O ₂ P ₃ Pd	C ₄₁ H ₄₄ F ₆ N O ₂ P ₃ Pd
Peso Fórmula	894,07	896,08
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	P-1	P2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	$a = 16,948(3) \text{ \AA}$ $b = 17,549(10) \text{ \AA}$ $c = 18,008(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 61,780(10)^\circ$ $\beta = 64,06(1)^\circ$ $\gamma = 66,17(1)^\circ$	$a = 9,873(5) \text{ \AA}$ $b = 11,208(6) \text{ \AA}$ $c = 19,065(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96,431(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	4110,71(10)	2096,60(18)
Z	4	2
Densidad (calculada) / Mg/m ³	1,445	1,419
Coefficiente de Absorción / mm ⁻¹	0,631	0,618
F(000)	1824	916
Tamaño del Cristal / mm	0,25 x 0,20 x 0,15	0,25 x 0,15 x 0,15
Rango θ para la Adquisición de Datos	1,35 a 25,00	2,08 a 28,28
Reflexiones Recogidas	22085	14997
Reflexiones Independientes	14094 ($R_{\text{int}} = 0,0307$)	9112 ($R_{\text{int}} = 0,0567$)
Max. y Min. Transmisión	1,0 y 0,816209	0,9130 y 0,8607
Datos / Restricciones / Parámetros	14094 / 18 / 973	9112 / 1 / 492
Bonanza en el ajuste de F^2	1,074	0,948
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0688$, $wR_2 = 0,1671$	$R_1 = 0,0471$, $wR_2 = 0,0933$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,1151$, $wR_2 = 0,2027$	$R_1 = 0,0947$, $wR_2 = 0,1253$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales / e.Å ³	1,121 y -0,727	0,363 y -0,376

Tabla 36. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **41** y **62**.

	41	62
Fórmula Empírica	C ₄₁ H ₄₄ F ₆ N O ₂ P ₃ Pd	C ₄₃ H ₄₆ Cl ₅ N O ₃ P ₂ Pd
Peso Fórmula	896,08	970,40
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	Pbca
Dimensiones de la celda unidad	$a = 18,166(10) \text{ \AA}$ $b = 11,818(10) \text{ \AA}$ $c = 20,599(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,938(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 13,603(2) \text{ \AA}$ $b = 22,300(4) \text{ \AA}$ $c = 29,162(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	4157,2(5)	8846(3)
Z	4	8
Densidad (calculada) / Mg/m ³	1,432	1,457
Coefficiente de Absorción / mm ⁻¹	0,624	0,833
F(000)	1832	3968
Tamaño del Cristal / mm	0,47 x 0,31 x 0,20	0,22 x 0,19 x 0,08
Rango θ para la Adquisición de Datos	2,02 a 28,31	1,40 a 28,28
Reflexiones Recogidas	25321	53567
Reflexiones Independientes	9835 ($R_{\text{int}} = 0,0372$)	10726 ($R_{\text{int}} = 0,1229$)
Max. y Min. Transmisión	0,8854 y 0,7581	0,9364 y 0,8380
Datos / Restricciones / Parámetros	9835 / 0 / 489	10726 / 0 / 493
Bonanza en el ajuste de F^2	0,992	1,041
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0433$, $wR_2 = 0,1018$	$R_1 = 0,0594$, $wR_2 = 0,1357$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0926$, $wR_2 = 0,1246$	$R_1 = 0,1410$, $wR_2 = 0,1680$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales / e.Å ⁻³	0,886 y -0,443	1,033 y -1,122

Tabla 37. Datos cristalográficos y parámetros de refino para los compuestos **65** y **67**.

	65	67
Fórmula Empírica	C ₄₃ H ₄₀ F ₆ N O ₂ P ₃ Pd	C ₈₂ H ₈₄ Cl ₄ F ₁₂ N ₂ O ₄ P ₆ Pd ₂
Peso Fórmula	916,07	1929,93
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	P-1	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11,762(1) \text{ \AA}$ $b = 14,466(2) \text{ \AA}$ $c = 25,393(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 82,494(10)^\circ$ $\beta = 78,084(10)^\circ$ $\gamma = 88,78^\circ$	$a = 11,855(4) \text{ \AA}$ $b = 27,240(9) \text{ \AA}$ $c = 13,955(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96,210(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	4191,12(10)	4480,0(3)
Z	4	2
Densidad (calculada) / Mg/m ³	1,452	1,431
Coefficiente de Absorción / mm ⁻¹	0,621	0,700
$F(000)$	1864	1960
Tamaño del Cristal / mm	0,05 x 0,40 x 0,50	0,30 x 0,20 x 0,20
Rango θ para la Adquisición de Datos	1,42 a 28,29	1,88 a 25,00
Reflexiones Recogidas	30843	24807
Reflexiones Independientes	19808 ($R_{int} = 0,0236$)	7895 ($R_{int} = 0,0607$)
Max. y Min. Transmisión	1,0 y 0,713630	0,8727 y 0,8175
Datos / Restricciones / Parámetros	19808 / 0 / 1015	7895 / 24 / 518
Bonanza en el ajuste de F^2	1,051	1,040
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0548$, $wR_2 = 0,1207$	$R_1 = 0,0807$, $wR_2 = 0,2300$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0818$, $wR_2 = 0,1383$	$R_1 = 0,1243$, $wR_2 = 0,2615$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales / e.Å ⁻³	0,892 y -0,671	1,577 y -0,691

Tabla 38. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **2**.

	2		2
C(1)-Pd(1)	1,965(6)	O(3)-C(16)-O(4)	127,5(6)
C(6)-C(7)	1,427(9)	O(5)-C(18)-O(6)	126,7(5)
C(7)-N(1)	1,288(7)	C(1)-Pd(1)-N(1)	82,0(2)
C(8)-N(1)	1,457(8)	C(1)-Pd(1)-O(3)	93,1(2)
C(16)-O(3)	1,237(8)	N(1)-Pd(1)-O(3)	175,1(2)
C(16)-O(4)	1,249(7)	C(1)-Pd(1)-O(5)	177,5(2)
C(16)-C(17)	1,518(8)	N(1)-Pd(1)-O(5)	96,61(19)
C(18)-O(5)	1,227(8)	O(3)-Pd(1)-O(5)	88,30(19)
C(18)-O(6)	1,265(7)	C(21)-Pd(2)-N(2)	81,64(19)
C(18)-C(19)	1,511(9)	C(21)-Pd(2)-O(6)	91,89(19)
C(21)-Pd(2)	1,951(5)	N(2)-Pd(2)-O(6)	172,23(17)
C(27)-N(2)	1,292(7)	C(21)-Pd(2)-O(4)	174,8(2)
N(1)-Pd(1)	2,017(5)	N(2)-Pd(2)-O(4)	96,30(17)
N(2)-Pd(2)	2,012(4)	O(6)-Pd(2)-O(4)	89,79(18)
O(3)-Pd(1)	2,034(4)		
O(4)-Pd(2)	2,157(4)		
O(5)-Pd(1)	2,130(4)		
O(6)-Pd(2)	2,045(4)		
Pd(1)-Pd(2)	2,8922(6)		

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 39. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **4**.

	4		4
C(6)-Pd(1)	2,029(7)	C(17)-C(16)-P(1)	131,0(7)
N(1)-Pd(1)	2,094(6)	C(17)-C(16)-P(2)	129,9(7)
P(1)-Pd(1)	2,257(2)	P(1)-C(16)-P(2)	98,4(4)
P(2)-Pd(1)	2,370(2)	C(16)-P(1)-Pd(1)	94,1(2)
C(9)-N(1)	1,277(10)	C(16)-P(2)-Pd(1)	90,0(2)
C(16)-C(17)	1,301(10)	C(6)-Pd(1)-N(1)	81,0(3)
C(16)-P(1)	1,816(8)	C(6)-Pd(1)-P(1)	99,4(2)
C(16)-P(2)	1,834(8)	N(1)-Pd(1)-P(2)	106,30(19)
		P(1)-Pd(1)-P(2)	73,27(7)

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 40. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **10**.

	10		10
C(6)-Pd(1)	2,035(6)	C(17)-C(16)-P(1)	122,2(5)
N(1)-Pd(1)	2,103(5)	C(17)-C(16)-P(2)	124,8(5)
P(1)-Pd(1)	2,2567(16)	P(2)-C(16)-P(1)	95,1(3)
P(2)-Pd(1)	2,3799(16)	C(16)-P(1)-Pd(1)	95,0(2)
C(9)-N(1)	1,260(8)	C(16)-P(2)-Pd(1)	91,03(19)
C(16)-C(17)	1,517(9)	C(6)-Pd(1)-N(1)	80,7(2)
C(16)-P(1)	1,853(6)	C(6)-Pd(1)-P(1)	98,04(17)
C(16)-P(2)	1,854(6)	N(1)-Pd(1)-P(1)	176,29(14)
C(17)-C(18)	1,538(9)	C(6)-Pd(1)-P(2)	167,65(17)
C(18)-C(48)	1,492(11)	N(1)-Pd(1)-P(2)	108,53(14)
C(48)-O(4)	1,194(10)	P(1)-Pd(1)-P(2)	72,25(6)
C(48)-O(5)	1,310(11)	C(16)-C(17)-C(18)	113,3(6)
C(22)-O(5)	1,506(13)	C(48)-C(18)-C(19)	109,2(7)
C(22)-C(23)	1,505(9)	O(3)-C(19)-C(20)	120,2(10)
C(18)-C(19)	1,499(13)	O(3)-C(19)-C(18)	122,3(9)
C(19)-O(3)	1,215(10)	C(20)-C(19)-C(18)	117,4(10)
C(19)-C(20)	1,450(13)	C(19)-C(20)-C(21)	118,1(10)
C(20)-C(21)	1,575(9)	C(23)-C(22)-O(5)	99,0(11)
		O(4)-C(48)-O(5)	123,8(9)

Tabla 41. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **26**.

	26		26
C(6)-Pd(1)	2,041(7)	P(1)-C(16)-P(2)	94,2(3)
C(16)-C(17)	1,519(10)	C(17)-N(2)-C(18)	115,1(7)
C(16)-P(1)	1,859(7)	C(16)-P(1)-Pd(1)	94,8(2)
C(16)-P(2)	1,860(7)	C(6)-Pd(1)-N(1)	80,6(2)
C(17)-N(2)	1,470(10)	C(6)-Pd(1)-P(1)	97,1(2)
C(18)-N(2)	1,480(10)	N(1)-Pd(1)-P(1)	176,80(16)
N(1)-Pd(1)	2,132(5)	C(6)-Pd(1)-P(2)	167,00(19)
P(1)-Pd(1)	2,2667(18)	N(1)-Pd(1)-P(2)	111,05(16)
P(2)-Pd(1)	2,3939(18)	P(1)-Pd(1)-P(2)	71,49(6)

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 42. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **31**.

31		31	
Pd(1)-C(2)	1.947(3)	C(2)-Pd(1)-O(1)	92.76(10)
Pd(1)-O(1)	2.065(2)	C(2)-Pd(1)-N(1)	81.97(11)
Pd(1)-N(1)	2.080(2)	O(1)-Pd(1)-N(1)	169.68(9)
Pd(1)-O(2)	2.150(2)	C(2)-Pd(1)-O(2)	173.80(9)
Pd(1)-Pd(2)	2.9661(4)	O(1)-Pd(1)-O(2)	91.19(8)
Pd(2)-C(11)	1.955(3)	N(1)-Pd(1)-O(2)	93.38(8)
Pd(2)-O(4)	2.051(2)	C(21)-O(1)-Pd(1)	128.3(2)
Pd(2)-N(2)	2.075(2)	C(23)-O(2)-Pd(1)	126.3(2)
Pd(2)-O(3)	2.146(2)	C(21)-O(3)-Pd(2)	123.9(2)
O(1)-C(21)	1.258(3)	C(23)-O(4)-Pd(2)	126.0(2)
O(2)-C(23)	1.260(3)	C(10)-N(1)-C(9)	108.4(2)
O(3)-C(21)	1.248(3)	C(10)-N(1)-C(7)	110.9(2)
O(4)-C(23)	1.258(3)	C(9)-N(1)-C(7)	111.1(2)
N(1)-C(10)	1.478(3)	C(10)-N(1)-Pd(1)	113.1(2)
N(1)-C(9)	1.491(3)	C(9)-N(1)-Pd(1)	105.5(2)
N(1)-C(7)	1.511(3)	C(7)-N(1)-Pd(1)	107.7(2)
N(2)-C(19)	1.485(3)	C(2)-C(1)-C(6)	120.0(3)
N(2)-C(20)	1.488(3)	C(2)-C(1)-C(7)	116.1(2)
N(2)-C(17)	1.516(3)	C(6)-C(1)-C(7)	123.9(2)
C(1)-C(2)	1.403(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.0(3)
C(1)-C(6)	1.407(4)	C(3)-C(2)-Pd(1)	126.0(2)
C(1)-C(7)	1.507(4)	C(1)-C(2)-Pd(1)	115.0(2)
C(2)-C(3)	1.401(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)
C(3)-C(4)	1.397(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)
C(4)-C(5)	1.378(4)	C(4)-C(5)-C(6)	119.9(3)
		C(5)-C(6)-C(1)	120.2(3)
		C(1)-C(7)-N(1)	106.9(2)
		C(1)-C(7)-C(8)	114.7(2)
		N(1)-C(7)-C(8)	114.3(2)
		O(3)-C(21)-O(1)	126.5(3)
		O(3)-C(21)-C(22)	117.5(3)
		O(1)-C(21)-C(22)	116.0(3)

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 43. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **36**.

	36		36
Pd(1)-C(1)	2,024(6)	C(1)-Pd(1)-N(1)	80,1(2)
Pd(1)-N(1)	2,141(6)	C(1)-Pd(1)-P(1)	97,91(18)
Pd(1)-P(1)	2,2301(15)	N(1)-Pd(1)-P(1)	171,69(18)
Pd(1)-P(2)	2,3841(15)	C(1)-Pd(1)-P(2)	171,66(17)
P(1)-C(11)	1,862(5)	N(1)-Pd(1)-P(2)	108,10(18)
P(2)-C(11)	1,884(5)	P(1)-Pd(1)-P(2)	73,75(5)
N(1)-C(10)	1,456(11)	C(11)-P(1)-Pd(1)	98,25(17)
N(1)-C(9)	1,488(10)	C(11)-P(2)-Pd(1)	92,55(17)
N(1)-C(7)	1,498(9)	C(10)-N(1)-C(9)	106,5(7)
O(1)-C(14)	1,212(9)	C(10)-N(1)-C(7)	111,6(6)
O(2)-C(15)	1,215(9)	C(9)-N(1)-C(7)	109,7(6)
C(1)-C(6)	1,391(8)	C(10)-N(1)-Pd(1)	116,7(5)
C(6)-C(7)	1,494(10)	C(9)-N(1)-Pd(1)	109,7(4)
C(7)-C(8)	1,569(12)	C(7)-N(1)-Pd(1)	102,6(4)
C(11)-C(12)	1,525(8)	C(6)-C(1)-Pd(1)	112,0(5)
C(12)-C(13)	1,551(8)	C(1)-C(6)-C(7)	116,5(6)
C(13)-C(14)	1,521(10)	C(6)-C(7)-N(1)	107,1(5)
C(13)-C(15)	1,550(10)	C(6)-C(7)-C(8)	109,8(6)
C(14)-C(16)	1,473(12)	N(1)-C(7)-C(8)	112,4(7)
C(15)-C(17)	1,444(12)	C(12)-C(11)-P(1)	116,3(4)
		C(12)-C(11)-P(2)	119,4(4)
		P(1)-C(11)-P(2)	95,4(2)
		C(11)-C(12)-C(13)	112,9(5)
		C(14)-C(13)-C(12)	111,3(5)
		C(14)-C(13)-C(15)	108,6(6)
		C(12)-C(13)-C(15)	107,8(6)
		O(1)-C(14)-C(16)	122,9(9)
		O(1)-C(14)-C(13)	120,2(7)
		C(16)-C(14)-C(13)	117,0(8)
		O(2)-C(15)-C(17)	122,6(8)
		O(2)-C(15)-C(13)	117,6(8)
		C(17)-C(15)-C(13)	119,7(7)

(a) Distancias en ångström (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 44. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuestos **41**.

41		41	
Pd(1)-C(1)	2,066(3)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81,23(13)
Pd(1)-N(1)	2,100(3)	C(1)-Pd(1)-P(1)	93,37(11)
Pd(1)-P(1)	2,2471(10)	N(1)-Pd(1)-P(1)	174,59(8)
Pd(1)-P(2)	2,3516(9)	C(1)-Pd(1)-P(2)	177,36(11)
P(1)-C(16)	1,852(4)	N(1)-Pd(1)-P(2)	100,49(8)
P(2)-C(17)	1,839(4)	P(1)-Pd(1)-P(2)	84,92(3)
N(1)-C(7)	1,287(4)	C(16)-P(1)-Pd(1)	109,90(12)
C(1)-C(6)	1,400(5)	C(17)-P(2)-Pd(1)	104,79(12)
C(6)-C(7)	1,442(5)	C(7)-N(1)-Pd(1)	112,0(2)
C(16)-C(17)	1,527(5)	C(6)-C(1)-Pd(1)	110,4(2)
		C(1)-C(6)-C(7)	116,7(3)
		N(1)-C(7)-C(6)	119,6(3)
		C(17)-C(16)-P(1)	110,1(3)
		C(16)-C(17)-P(2)	108,4(3)

Tabla 45. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuestos **62**.

62		62	
C(1)-C(6)	1,416(7)	C(6)-C(1)-Pd(1)	109,7(4)
C(1)-Pd(1)	2,064(5)	C(1)-C(6)-C(7)	117,2(5)
C(6)-C(7)	1,434(7)	N(1)-C(7)-C(6)	119,1(5)
C(7)-N(1)	1,283(6)	C(17)-C(16)-P(1)	120,0(4)
C(16)-C(17)	1,329(7)	C(16)-C(17)-P(2)	118,2(4)
C(16)-P(1)	1,813(6)	C(7)-N(1)-Pd(1)	112,6(3)
C(17)-P(2)	1,813(5)	C(16)-P(1)-Pd(1)	108,92(18)
N(1)-Pd(1)	2,096(4)	C(17)-P(2)-Pd(1)	107,23(18)
P(1)-Pd(1)	2,2375(14)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81,30(18)
P(2)-Pd(1)	2,3295(14)	C(1)-Pd(1)-P(1)	95,34(15)
		N(1)-Pd(1)-P(1)	175,81(13)
		C(1)-Pd(1)-P(2)	175,43(15)
		N(1)-Pd(1)-P(2)	98,33(12)
		P(1)-Pd(1)-P(2)	85,22(5)

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 46. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **65**.

	65		65
C(1)-C(6)	1,412(5)	C(6)-C(1)-Pd(1)	108,8(3)
C(1)-Pd(1)	2,073(4)	C(1)-C(6)-C(7)	118,4(4)
C(6)-C(7)	1,432(5)	N(1)-C(7)-C(6)	119,7(4)
C(7)-N(1)	1,283(5)	C(7)-N(1)-Pd(1)	111,3(3)
C(16)-C(17)	1,506(7)	C(16)-P(1)-Pd(1)	110,92(15)
C(16)-P(1)	1,837(4)	C(18)-P(2)-Pd(1)	112,10(15)
C(17)-C(18)	1,512(6)	C(1)-Pd(1)-N(1)	81,67(13)
C(18)-P(2)	1,841(4)	C(1)-Pd(1)-P(1)	93,54(11)
N(1)-Pd(1)	2,122(3)	N(1)-Pd(1)-P(1)	171,57(10)
N(2)-Pd(2)	2,109(3)	C(1)-Pd(1)-P(2)	170,89(11)
P(1)-Pd(1)	2,2595(10)	N(1)-Pd(1)-P(2)	96,27(9)
P(2)-Pd(1)	2,3583(10)	P(1)-Pd(1)-P(2)	89,51(4)
P(3)-Pd(2)	2,2583(10)	N(2)-Pd(2)-P(3)	167,93(10)
P(4)-Pd(2)	2,3629(11)	N(2)-Pd(2)-P(4)	99,31(10)
		P(3)-Pd(2)-P(4)	89,00(4)
		C(17)-C(16)-P(1)	117,9(3)
		C(16)-C(17)-C(18)	118,5(4)
		C(17)-C(18)-P(2)	112,2(3)

Tabla 47. Distancias y ángulos de enlace seleccionados^(a) del compuesto **67**.

	67		67
Pd(1)-C(6)	2,062(8)	C(6)-Pd(1)-N(1)	81,5(3)
Pd(1)-N(1)	2,082(6)	C(6)-Pd(1)-P(1)	99,7(2)
Pd(1)-P(1)	2,248(2)	N(1)-Pd(1)-P(1)	176,59(18)
Pd(1)-P(2)	2,369(2)	C(6)-Pd(1)-P(2)	171,4(2)
C(1)-C(6)	1,384(10)	N(1)-Pd(1)-P(2)	107,02(18)
C(1)-C(7)	1,438(10)	P(1)-Pd(1)-P(2)	71,86(8)
C(7)-N(1)	1,283(10)	C(6)-C(1)-C(7)	117,3(7)
C(16)-P(1)	1,838(8)	C(1)-C(6)-Pd(1)	109,9(5)
C(16)-P(2)	1,845(8)	N(1)-C(7)-C(1)	119,5(7)
		P(1)-C(16)-P(2)	94,8(4)
		C(7)-N(1)-Pd(1)	111,8(5)
		C(16)-P(1)-Pd(1)	94,7(3)
		C(16)-P(2)-Pd(1)	90,6(3)

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

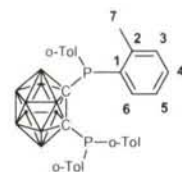


Tabla 48. Datos de RMN de ^1H de los compuestos **2A-4A** ^(a).

Compuesto	$\delta(\text{H7})$	$\delta(\text{H3,H4,H5})$	$\delta(\text{H6})$
2A	2,21s	7,1-7,3m	7,76d [$^3J(\text{H6H5})=5,5$]
3A	2,35s	7,2-7,5m	8,25dd [$^5J(\text{H6H5})=7,7$] [$^3J(\text{H6P})=14,2$]
4A	2,35s	7,2-7,5m	8,32dd [$^3J(\text{H6H5})=7,7$] [$^3J(\text{H6P})=14,2$]

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 . Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; d, doblete; dd, doble doblete; m, multiplete.

Tabla 49. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos **2A-4A** ^(a).

Compuesto	$\delta(\text{P})$	Otras
2A	-10,9	
3A	77,7	
4A	54,8	54,8d [$^1J(\text{PtP})=3760,7$]

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 . Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,1$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$).

(b) Señales satélite por acoplamiento de los núcleos de ^{31}P con el núcleo de ^{195}Pt .

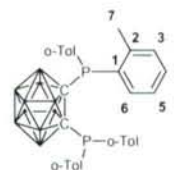


Tabla 50. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos **2A** y **3A**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{C1})$	$\delta(\text{C2, C6})$	$\delta(\text{C3,C4,C5})$	$\delta(\text{C7})$
2A	143,3t [$^1J(\text{C1P})=17,8$]	133,2t [$^2J(\text{CP})=5,2$] 130,5t [$^2J(\text{C1P})=3,5$]	134,4s 129,9s 125,9s	21,3t [$^3J(\text{C7P})=17,8$]
3A	144,2m	136,2m ; 133,5m; 133,0s; 127,4s; 126,7s; 125,5m; 116,6s		31,0s 25,6s

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 . Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,1$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$); s, singlete; t, triplete; m, multiplete.

Tabla 51. Datos de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos **2A-4A**.^(a)

Compuesto	$\delta(\text{B})$
2A	-1,06 -8,42 -10,35
3A	-2,28 -10,01
4A	-2,38 -10,16

(a) Espectro adquirido en CDCl_3 . Desplazamiento químico (δ) en ppm ($\pm 0,01$); constantes de acoplamiento (J) en Hz ($\pm 0,1$).

Tabla 52. Datos cristalográficos y parámetros de refino para los compuestos **3A** y **4A**.

	3A	4A
Fórmula Empírica	C ₃₁ H ₄₀ B ₁₀ Cl ₄ P ₂ Pd	C ₃₁ H ₃₉ B ₁₀ Cl ₄ P ₂ Pt
Peso Fórmula	830,87	918,55
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	Cmcm	Pnma
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12,744(3) \text{ \AA}$ $b = 20,351(4) \text{ \AA}$ $c = 14,053(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 20,616(4) \text{ \AA}$ $b = 14,114(3) \text{ \AA}$ $c = 12,842(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	3644,7(13)	3736,7(14)
Z	4	4
Densidad (calculada) / Mg/m ³	1,514	1,633
Coefficiente de Absorción / mm ⁻¹	0,915	4,151
F(000)	1680	1804
Tamaño del Cristal / mm	-	0,12 x 0,10 x 0,08
Rango θ para la Adquisición de Datos	1,89 a 27,48	1,87 a 27,56
Reflexiones Recogidas	12750	24190
Reflexiones Independientes	2271 ($R_{int} = 0,1290$)	4796 ($R_{int} = 0,0900$)
Max. y Min. Transmisión	-	1,0 y 0,586
Datos / Restricciones / Parámetros	2271 / 104 / 189	4474 / 206 / 371
Bonanza en el ajuste de F^2	0,898	1,271
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0567$, $wR_2 = 0,1143$	$R_1 = 0,0556$, $wR_2 = 0,1518$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,1201$, $wR_2 = 0,1296$	$R_1 = 0,0919$, $wR_2 = 0,1627$
Máximo y Mínimo de picos diferenciales / e.Å ⁻³	0,690 y -0,908	1,756 y -2,816

Tabla 53. Distancias y ángulos de enlace seleccionados ^(a) del compuesto **3A**.

	3A
C(1)-B(2)	1,705(8)
C(1)-B(1)	1,715(7)
C(1)-C(1)#2	1,731(13)
C(1)-P(1)	1,895(7)
P(1)-C(3)	1,819(8)
P(1)-C(3')	1,836(8)
P(1)-Pd(1)	2,237(2)
Cl(1)-Pd(1)	2,334(2)
B(1)-B(3)#1	1,757(11)
B(1)-B(2)#1	1,770(8)
B(2)-B(2)#1	1,761(12)
B(2)-B(3)	1,764(8)
B(2)-B(4)	1,765(9)
B(4)-B(3)#1	1,789(8)
B(4)-B(4)#2	1,798(17)
C(4)-C(9)	1,441(11)
C(8)-C(9')	1,471(17)

	3A
C(1)#2-C(1)-P(1)	114,2(2)
C(3)-P(1)-C(3')	16,6(6)
C(3)-P(1)-C(1)	112,1(5)
C(3')-P(1)-C(1)	97,2(4)
C(3)-P(1)-Pd(1)	115,0(6)
C(3')-P(1)-Pd(1)	116,1(6)
C(1)-P(1)-Pd(1)	108,5(2)
P(1)-Pd(1)-P(1)#2	94,50(11)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	177,49(9)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)#2	88,01(8)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#2	89,49(13)

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

Tabla 54. Distancias y ángulos de enlace seleccionados ^(a) del compuesto **4A**.

4A		4A	
Pt(1)-P(2)	2,223(4)	P(2)-Pt(1)-P(1)	95,20(14)
Pt(1)-P(1)	2,232(4)	P(2)-Pt(1)-Cl(2)	88,18(15)
Pt(1)-Cl(2)	2,340(4)	P(1)-Pt(1)-Cl(2)	176,62(15)
Pt(1)-Cl(1)	2,362(4)	P(2)-Pt(1)-Cl(1)	175,84(16)
P(1)-C(3)	1,78(3)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	88,96(15)
P(1)-C(1)	1,918(17)	Cl(2)-Pt(1)-Cl(1)	87,66(15)
P(1)-C(3')	1,94(4)	C(3)-P(1)-C(3')#1	108,1(11)
P(2)-C(10)	1,75(3)	C(3)-P(1)-Pt(1)	113,4(8)
P(2)-C(2)	1,893(14)	C(1)-P(1)-Pt(1)	108,1(6)
P(2)-C(10')	1,91(3)	C(3')-P(1)-Pt(1)	118,1(12)
C(1)-B(2)	1,695(19)	C(10)-P(2)-C(10')#1	105,8(12)
C(1)-C(2)	1,70(2)	C(10)-P(2)-Pt(1)	114,0(8)
C(1)-B(1)	1,717(15)	C(2)-P(2)-Pt(1)	107,5(5)
C(2)-B(1)	1,718(14)	C(10')-P(2)-Pt(1)	114,9(9)
C(2)-B(6)	1,743(17)	C(2)-C(1)-P(1)	113,1(10)
B(1)-B(3)	1,784(16)	C(1)-C(2)-P(2)	116,1(10)
B(1)-B(2)	1,786(19)		
B(1)-B(6)	1,798(18)		
B(2)-B(4)	1,78(2)		
B(2)-B(3)	1,79(2)		
B(3)-B(6)	1,786(19)		
B(3)-B(4)	1,79(2)		
B(3)-B(5)	1,789(18)		
B(4)-B(5)	1,80(3)		
B(5)-B(6)	1,79(2)		
C(4)-C(9)	1,37(2)		
C(11)-C(16)	1,46(3)		
C(8')-C(9')	1,45(4)		
C(15')-C(16')	1,48(4)		

(a) Distancias en ángstrom (Å) y ángulos en grados (°).

